

ESTRUCTURA Y MOVIMIENTO BROWNIANO
EN SUSPENSIONES COLOIDALES
CUASIBIDIMENSIONALES

Tesis que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Física)

presenta:

Francisco Castro Román

Instituto de Física
"Manuel Sandoval Vallarta"
Facultad de Ciencias UASLP

Diciembre de 1994

Acta No. 39

Examen de
grado de
Maestría en
Ciencias

Fecha

15 de Diciembre
1994

Nombre

Francisco Castro
Román



FACULTAD DE CIENCIAS
SECRETARIA

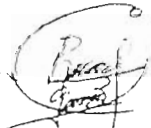
En la ciudad de San Luis Potosí, P. T. P. a la quince de
del mes de diciembre de mil novecientos noventa y cuatro,
reunieron en el Instituto de Físico ante el Secretario General de
la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, los señores José
Luis Aray Lara, José Luis Morán López, Magdalena Medina
Mojola, Jaime Ruiz García y Ana Laura Benavides, todos
ellos con el carácter de Jurado Calificador y con el propósito
de celebrar el examen de grado que para la Maestría en


Ciencias (Físico), sustentó el Fis. Francisco Castro Román
de acuerdo y de conformidad a la disposición dictada por el
señor Rector de la Universidad, y en atención a que el
sustentante comprobó legalmente haber realizado todos los
estudios, que para obtener dicho grado exigió el Plan de
Estudios vigente en la época en que el sustentante estudió.

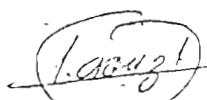
El examen de grado comenzó a las 15:00 horas y terminó
a las 15:00 horas del día y fecha antes mencionados.
De conformidad con la votación que por escrutinio secreto
hizo el H. Jurado Calificador, resultó el sustentante: - - -

— APROBADO POR UNANIMIDAD —

Para constancia se levantó la presente Acta que firman
los señores miembros del Jurado ante el Secretario de la
Universidad que autoriza. Day Fe.

Jaime Ruiz García 

Magdalena Medina 





Agradecimientos

Aprovecho este espacio para expresar mi agradecimiento sincero al Dr. José Luis Arauz Lara por la acertada dirección de este trabajo de tesis, así como también, por su interés y buena disposición, siempre presentes, para la conclusión del mismo.

Agradezco también, al M. en C. Mauricio Carbajal por la preparación de las suspensiones coloidales y toda su ayuda prestada a lo largo de este trabajo, igualmente al M. en C. Martín Chávez por proporcionar gentilmente las subrutinas de transformada de fourier en 2D, y a los Doctores Magdaleno Medina y José M. Mendez por sus valiosos comentarios y sugerencias.

Deseo agradecer igualmente la amistad brindada por mis compañeros del IFUASLP: Armando Encinas, J. Luis Ricardo Ch., Emilio Muñoz (el tomandante), Alejandro Díaz (subtomandante), Ricardo Guirado, Donato Valdez, Rogelio Gamez, Román López, Gonzalo Viramontes, Porfirio, Fco. Sanchez A., A. Gudiño,... y la lista sigue, pero el espacio es finito, de modo que pido disculpas por las muchas omisiones.

Al CONACyT, a la UASLP y a la UNISON, agradezco su apoyo económico.

*Dedico la presente tesis a mis padres
y a mis hermanos*

Resumen

En este trabajo se ha obtenido la estructura estática y las propiedades dinámicas de una suspensión coloidal bidimensional, compuesta de esferas de poliestireno fluorescentes de diámetro $\sigma = 0.5\mu$, usando la técnica de videomicroscopía.

El sistema bidimensional se obtiene confinando la suspensión coloidal entre dos placas de vidrio las cuales son, en la escala coloidal, perfectamente rígidas suaves y paralelas. En nuestro caso la distancia entre las dos placas es de aproximadamente entre 1.5 y 6 veces el tamaño de las partículas, esto es $0.75 - 3\mu$, de modo que nuestro sistema es cuasibidimensional. Sin embargo, debido a que las paredes se ionizan al entrar en contacto con el agua, éstas ejercen una fuerza repulsiva sobre las partículas restringiéndolas a moverse en el plano intermedio entre las placas. De esta manera tenemos un sistema bidimensional efectivo. Con el objeto de mantener el sistema a temperatura constante, se pone éste en contacto con un baño térmico. Cabe señalar que para la preparación del sistema bidimensional se utilizan como placas de vidrio un portaobjetos y un cubreobjetos, los cuales se someten a un proceso riguroso de limpieza a fin de remover todas las impurezas de sus superficies.

Enseguida se procede al análisis de la suspensión, para lo cual es necesario un cierto número de configuraciones del sistema a distintos tiempos, ésto se consigue implementando, como ya se dijo, la técnica de videomicroscopía, la cual consiste en filmar el movimiento de las partículas coloidales con una cámara de video a través de un microscopio óptico. Para ésto se ilumina la suspensión con luz azul emitida por una lámpara de mercurio, con el fin de que las partículas coloidales, que son fluorescentes, la absorban y emitan en otra frecuencia, en este caso el verde. De esta forma lo único que la cámara

de video puede “ver” son las partículas fluorescentes. Una vez que se ha tomado película de la suspensión coloidal se procede a digitalizar, es decir a obtener imágenes digitales de las imágenes ópticas originales. Esto se hace con el uso de un digitalizador. El número de imágenes necesarias depende de la concentración del sistema, entre más diluído sea mayor será el número de éstas y viceversa.

El siguiente paso consiste en el procesamiento de las imágenes de la suspensión coloidal, el cual se realiza con ayuda de un software propio para esta tarea (Interactive Data Language). El objetivo de este proceso es conocer las coordenadas de todas las partículas en cada uno de las configuraciones. Con ésto, podemos calcular la función de correlación de pares $g(r)$ a partir de su definición, la cual nos da información acerca la estructura del sistema. Además, siguiendo la posición de las partículas a intervalos de tiempo de $\frac{1}{30}$ s durante tiempos de 20 – 25 s se obtienen las cantidades que caracterizan la dinámica de la suspensión coloidal, como son, el desplazamiento cuadrático medio y coeficiente de autodifusión a tiempos cortos. Por otra parte, haciendo uso de la ecuación de *Ornstein-Zernike* y con ayuda de relaciones de cerradura tales como, la *aproximación esférica media* y la *cadena hipertejida* se propone escribir el potencial de interacción entre las partículas coloidales, $u(r)$, en términos de $g(r)$.

Contenido

Introducción	5
1 Conceptos generales	7
1.1 Notas históricas	7
1.2 Clasificación de los coloides	8
1.3 Conceptos básicos de la teoría de líquidos	10
1.3.1 La función de distribución radial $g(r)$	10
1.3.2 Cálculo de $g(r)$	14
1.4 Movimiento Browniano	15
1.4.1 Escalas de tiempo	17
2 Naturaleza de las interacciones coloidales	19
2.1 Fuerzas de Van der Waals	19
2.2 La doble capa eléctrica	21
2.3 Interacción electrostática entre dos partículas coloidales	25
2.4 La teoría DLVO	26
3 Videomicroscopía	29
3.1 Descripción del videomicroscopio	29
3.2 Representación digital de imágenes	30
3.3 Procesamiento de la imagen digital	31
3.3.1 Algunos aspectos de la imagen digital	31
3.4 Análisis y realce de la imagen	32
4 Procedimiento experimental	33
4.1 Preparación y lavado del material	34
4.2 Preparación de la muestra	34
4.3 Análisis del sistema	35

4.3.1	Adquisición de imágenes	35
4.3.2	Procesamiento de imágenes	38
5	Resultados	43
5.1	Cálculo de $g(r)$	43
5.2	$g(r)$ para diferentes concentraciones	46
5.3	Análisis del potencial de interacción $u(r)$	48
5.4	Movimiento Browniano a tiempos cortos	54
5.4.1	Efecto de las interacciones directas sobre el desplazamiento cuadrático medio	62
	Bibliografía	67

Introducción

El estudio de los flúidos complejos constituye hoy en día uno de los campos más relevantes en la investigación de ciencias de materiales e ingeniería. Por flúidos complejos nos referimos a sistemas flúidos cuyas propiedades más importantes (termodinámicas, reológicas, de transporte, etc.) se derivan a partir de una estructura espacial y temporal en la escala supramolecular, esto es, intermedia entre las escalas molecular y macroscópica. Dentro de este tipo de sistemas podemos mencionar, por ejem., a las soluciones micelares, poliméricas, los cristales líquidos, las suspensiones coloidales (formadas por partículas sólidas suspendidas en un solvente), etc.

Para el estudio de las suspensiones coloidales, que es el tema que concierne al presente trabajo, se han formulado teorías dentro del marco de la mecánica estadística [1,2], se han usado técnicas experimentales como dispersión de luz y neutrones lentos [3,4], así como métodos de simulación por computadora, tales como montecarlo y dinámica browniana. Con ésto se ha logrado un conocimiento preciso de las propiedades estáticas y dinámicas de las suspensiones coloidales homogéneas [4-6].

El caso de sistemas coloidales en dos dimensiones, cuyo estudio es el objeto de este trabajo, contrariamente al caso en tres dimensiones, han sido escasamente estudiados. El estudio de dichos sistemas, además del interés que por sí mismos tienen, puede resultar de gran ayuda en la comprensión de fenómenos tales como la transición de fase sólido-líquido [7], o de las propiedades estructurales de un líquido en la vecindad de una pared o confinado entre dos de ellas [8], etc, ya que representan una realización experimental semimacroscópica de lo que ocurre a nivel molecular ó atómico, puesto que pueden verse directamente al microscopio óptico. No obstante la importancia de los sistemas bidimensionales, existe poco trabajo realizado en este contexto [9,10]. En el presente trabajo se presenta un enfoque experi-

mental, en el cual, por medio de la técnica de videomicroscopía, se estudian las propiedades estructurales de una suspensión coloidal bidimensional y se propone un método para obtener el potencial efectivo entre partículas coloidales en la geometría particular que estudiamos. Se obtienen además las propiedades dinámicas tales como el desplazamiento cuadrático medio y el coeficiente de autodifusión a tiempos cortos, siguiendo la posición de las partículas a intervalos de tiempo de $\frac{1}{30}$ s

El presente trabajo está organizado de la siguiente manera; en los dos primeros capítulos se hace una breve revisión de los trabajos pioneros en dispersiones coloidales y de su clasificación. Se revisan los conceptos fundamentales y se introducen las cantidades de interés para su estudio, tales como la función de distribución de pares, el desplazamiento cuadrático medio y el potencial de interacción. En el capítulo 3 se tratan algunos conceptos relacionados con la técnica utilizada en nuestro estudio de dispersiones coloidales bidimensionales, ésto es, conceptos básicos de la técnica de videomicroscopía y de procesamiento de imágenes. En el capítulo 4 se explica el proceso seguido para la preparación de la dispersión coloidal bidimensional, así como del método desarrollado para su análisis. Por último, en el capítulo 5 se presentan y discuten los resultados obtenidos.

Capítulo 1

Conceptos generales

En este capítulo se hace una reseña histórica acerca de las investigaciones pioneras en el campo de los coloides, se da una clasificación de éstos y se definen las propiedades relevantes y los parámetros que caracterizan a una suspensión coloidal.

1.1 Notas históricas

Selmi (1843) [11] fué el primero en investigar los coloides sistemáticamente. Preparó soluciones coloidales de azufre, azul de Prusia y caseína, realizando numerosos experimentos. Llegó a la conclusión que éstas no eran soluciones verdaderas sino suspensiones en agua de pequeñas partículas. El científico inglés Graham (1861) [11] es considerado generalmente como el fundador del estudio coloidal experimental. Investigó la difusión de diferentes sustancias encontrando que algunas tenían alta velocidad de difusión, pero otras se movían muy lentamente. Por ejemplo, los iones o moléculas disueltas de hidróxido de potasio, sulfato de magnesio y azúcar son muy móviles, en tanto que las de albúmina o gelatina se mueven con relativa lentitud. De acuerdo con sus velocidades de difusión, Graham clasificó a todas las sustancias en dos grupos: *cristaloides* y *coloides*¹. Señaló que los primeros pueden ser fácilmente cristalizados pero no los últimos. La diferencia entre las dos clases era aún más pronunciada si la sustancia en particular fuese disuelta en agua y separada del solvente puro por una membrana semipermeable: los cristaloideos pasarían a través de ella fácilmente pero no los coloides. Por medio de este procedimiento, llamado *diálisis*, fué posible pu-

¹Del griego κόλλα, que significa pegamento

rificar una suspensión coloidal mezclada con cristaloides. No obstante que las técnicas de Graham eran originales, los coloides habían sido observados desde el siglo XVII por los alquimistas quienes produjeron soles tratando con ácido cloráurico ($HAuCl_4$).

Por otra parte en 1809 Reuss [12], observó el movimiento de partículas de arcilla en un campo eléctrico. Linder y Picton encontraron en 1872 que los soles sintéticos de sulfuro, oro, plata, platino están cargados negativamente, mientras que soles óxidos de hierro, cromo, aluminio, cerio, son positivos. Un trabajo muy importante fué el realizado por Shultz (1882) y Hardy (1900) [12] quienes aclararon el papel que juegan los electrolitos en una dispersión suprimiendo los efectos de carga y promoviendo la formación de agregados. Su trabajo mostró fuerte evidencia de que la estabilidad de dispersiones acuosas derivan de sus repulsiones electrostática, sin embargo no explicaban como ocurría esto.

No fué hasta principios de este siglo cuando Gouy (1910) y Chapman (1913) [12], desarrollaron una teoría según la cual la carga superficial de las partículas coloidales era apantallada por una nube de carga difusa debido a la presencia de electrolito, disminuyendo así la repulsión electrostática entre ellas. Por otra parte, la existencia de un término atractivo del potencial entre partículas no se conoció hasta que de Boer (1936) y Hamaker (1937) [12] desarrollaron una teoría basada en la suma de pares de fuerzas intermoleculares. Representando el potencial total entre partículas como la suma de las componentes atractiva y repulsiva se obtuvo una teoría detallada de la estabilidad coloidal. Esta actividad, de varios grupos de investigación, culminó con la teoría publicada por Derjaguin & Landau (1941) en la Unión Soviética, y Verwey & Overbeek en Holanda (1948) [12].

1.2 Clasificación de los coloides

Graham utilizó el término coloide para distinguir tipos de materia, pero después se vió que los coloides no son tipos separados, sino materia en un estado particular de subdivisión. Se acostumbra distinguir 2 clases de coloides cuyo comportamiento general es enteramente diferente. Esas clases

son generalmente llamadas coloides liofóbicos y liofílicos. En los coloides del segundo tipo hay una fuerte afinidad entre las partículas y las moléculas del solvente, la cual en los coloides del primer tipo es débil o bien está ausente. La estabilidad de los coloides liofóbicos está gobernada solamente por un factor (la carga eléctrica de las partículas) y la de coloides liofílicos por 2 factores (la carga y la solvatación) [13]. La suspensión coloidal que se estudia en este trabajo cae dentro de los coloides estabilizados por carga eléctrica.

Las entidades cinéticas (partículas coloidales) en coloides liofóbicos son partículas rígidas (amorphas o cristalinas) ó pequeñas gotas de líquidos. En tanto que las “partículas” de los coloides liofílicos consisten de grandes moléculas o cúmulos de tales moléculas disueltas en el medio dispersor. Otra diferencia importante entre las dos clases, es que los coloides liofóbicos pueden ser coagulados agregando pequeñas cantidades de electrolito al sistema, cosa que no sucede con los coloides liofílicos, salvo en casos excepcionales.

En la siguiente tabla están representados los ejemplos prácticos más importantes de sistemas coloidales.

Tipos de sistema coloidal

<i>Fase dispersa</i>	<i>Medio de dispersión</i>	<i>Nombre</i>	<i>Ejemplos</i>
Líquido	Gas	Aerosol líquido	Niebla
Sólido	Gas	Aerosol sólido	Humo, polvo
Gas	líquido	Espuma	
Líquido	Líquido	Emulsión	Leche
Sólido	Líquido	Sol (suspensión)	Sol de oro
Gas	Sólido	Espuma sólida	Sólidos porosos
Líquido	Sólido	Emulsión sólida	Mantequilla
Sólido	Sólido	Suspensión sólida	Vidrio colorado

Tabla (1)

El tipo de sistema coloidal que se estudia en este trabajo corresponde al de sólido (fase dispersa) en líquido (medio de dispersión), ésto es, se

trata de una suspensión coloidal. El tamaño de las partículas coloidales generalmente está en el rango de $1 \text{ nm} - 1 \text{ }\mu\text{m}$.

1.3 Conceptos básicos de la teoría de líquidos

En esta sección se resumen algunos conceptos básicos de la teoría de líquidos, en el entendido de que todos los conceptos introducidos han de traducirse al contexto de una suspensión [14,15], con la correspondencia:

molécula \rightarrow partícula coloidal
 vacío \rightarrow solvente
 potencial intermolecular \rightarrow potencial efectivo entre macropartículas
 densidad \rightarrow concentración

1.3.1 La función de distribución radial $g(r)$

Una de las propiedades estructurales estáticas más importantes es la función de distribución radial $g(r)$ [4], la cual nos da información sobre las correlaciones espaciales entre las posiciones de las partículas. En esta sección introducimos dicha función, cuyo estudio es uno de los objetivos de este trabajo.

Consideremos un sistema con N partículas en un volumen V a temperatura T . A partir de relaciones generales de la mecánica estadística [14,15], sabemos que la probabilidad de que la partícula 1 esté entre \mathbf{r}_1 y $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$, la partícula 2 esté entre \mathbf{r}_2 y $\mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2$, etc., está dada por

$$P^N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N = \frac{e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N}{Z_N} \quad (1.1)$$

donde:

$$Z_N \equiv \int \dots \int d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N e^{-\beta U_N} \quad (1.2)$$

es la función de partición. U_N es la energía potencial total de interacción entre las N partículas, y $\beta = (k_B T)^{-1}$, siendo k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. Si integramos en $\mathbf{r}_{m+1}, \mathbf{r}_{m+2}, \dots, \mathbf{r}_N$ la ec. (1.1), obtenemos una función de las variables $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m$, que es la probabilidad de que la partícula 1 esté entre \mathbf{r}_1 y $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1, \dots$, la partícula m esté entre \mathbf{r}_m y

$\mathbf{r}_m + d\mathbf{r}_m$, independientemente de la configuración de las $N - m$ restantes. La forma de esta probabilidad es

$$P^m(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m) = \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{m+1}, \dots, d\mathbf{r}_N}{Z_N} \quad (1.3)$$

Esta es llamada función de probabilidad específica ya que requiere específicamente que la partícula 1 (y no otra) esté en \mathbf{r}_1 y similarmente la partícula 2 en \mathbf{r}_2 , ... y la partícula m en \mathbf{r}_m .

Si las partículas son idénticas debemos introducir un factor que tome en cuenta el número de permutaciones de las variables \mathbf{r}_i que llevan a la misma configuración, con ésto obtenemos una función de probabilidad genérica $\rho^{(m)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m)$, llamada así porque nos da la probabilidad de encontrar una partícula (cualquiera de las N) en la posición \mathbf{r}_1 , otra cualquiera en \mathbf{r}_2 , ..., y otra en \mathbf{r}_m , *i.e.*

$$\rho^{(m)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m) = \frac{N!}{(N - m)!} P^m(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m) \quad (1.4)$$

Para $m = 1$, tenemos la función de distribución más simple $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ que cumple con

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \frac{N}{V} \equiv \rho \quad (1.5)$$

La cantidad $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1$ es la probabilidad de que cualquier molécula se encuentre en $d\mathbf{r}_1$. Para un cristal esta es una función periódica de \mathbf{r}_1 con máximos "agudos" en los sitios de red, pero para un fluido todos los puntos dentro de V son equivalentes de modo que $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ es independiente de \mathbf{r}_1 . Para un fluido por lo tanto tenemos

$$\frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \frac{N}{V} = \rho \quad (1.6)$$

El segundo elemento de la jerarquía ($m = 2$) tiene gran relevancia en el estudio de fluidos. Esta función

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1.7)$$

nos dice cual es la probabilidad de tener una partícula en \mathbf{r}_1 y otra en \mathbf{r}_2 . En un fluido homogéneo con un potencial de interacción entre partículas

radialmente simétrico, esta función de distribución depende únicamente de la magnitud de la posición relativa, esto es, $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(2)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$. Para el caso en el que las partículas no interactúan tenemos que

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2), \quad (1.8)$$

pero en el caso en el que las interacciones entre partículas están presentes, la ecuación anterior se modifica por un factor que es función de \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 que se denomina *función de correlación de pares*, $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, i.e.

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (1.9)$$

La correlación es una medida del grado de dependencia de la posición de una partícula con las posiciones de sus vecinas. Si dicha cantidad fuese igual a 1 para todos sus valores de $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, entonces las dos partículas son independientes, es decir, no están correlacionadas. Tal es el caso cuando las partículas están muy alejadas, o en ausencia de interacciones.

Generalizando la ecuación (1.9), se pueden definir las funciones de correlación de orden mayor $g^{(m)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_m)$.

$$\rho^{(m)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m) = (\rho^{(1)})^m g^{(m)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m). \quad (1.10)$$

De esta jerarquía, la más importante en fluidos es la función de correlación de pares $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. A partir de esta función, todas las propiedades termodinámicas de un fluido, cuyas partículas interactúan a través de potenciales entre pares, pueden ser determinadas [14,15]. Por otro lado, $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ (a través de su transformada de Fourier $S(\mathbf{k})$) se puede medir experimentalmente por dispersión de luz ó neutrones lentos. O bien se puede calcular teóricamente como se detalla más adelante. En el caso en el que las partículas interactúan a través de un potencial esféricamente simétrico y en ausencia de campos externos, la función de correlación $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ depende únicamente de la magnitud de la posición relativa. En este caso nos referiremos a $g^{(2)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ como la *función de distribución radial*, la cual denotaremos por sencillez como $g(r)$.

Ahora $\rho^{(1)}g(r)d^3r$ es la probabilidad de tener una partícula en el volumen d^3r a una distancia r de una partícula en el origen. Esta "probabilidad" no está normalizada a la unidad, sino que tenemos

$$\int_0^{\infty} 4\pi\rho^{(1)}g(r)r^2dr = N - 1 \approx N. \quad (1.11)$$

Esta ecuación muestra que $4\pi\rho^{(1)}g(r)r^2dr$ es el número de partículas entre las esferas de radio r y $r + dr$ alrededor de una partícula central. Por otro lado, podemos pensar en la función $g(r)$ como el factor que multiplica la densidad del bulto para dar la densidad local $\rho(r) = \rho^{(1)}g(r)$ alrededor de una partícula fija.

Todos los argumentos anteriores son igualmente aplicables a un sistema bidimensional, donde d^3r en lugar de ser un diferencial de volumen, sería un diferencial de superficie, $\rho^{(1)}$ sería el número de partículas por unidad de superficie, $\rho^{(1)} = N/S$, y tendríamos en lugar de la ecuación (1.11),

$$\int_0^{\infty} 2\pi\rho^{(1)}g(r)rdr = N - 1 \approx N. \quad (1.12)$$

donde $2\pi\rho^{(1)}g(r)rdr$ sería el número de partículas entre las circunferencias de radios r y $r + dr$.

Por último, con el objeto de ilustrar sobre la forma de las funciones de correlación de pares consideraremos un líquido simple (argón a $T = -125^\circ C$). Se puede apreciar de la Fig. (1) que la función de correlación de pares tiene varios picos: el primero está centrado a la distancia de 3.8 Å y el segundo a 7.4 Å. Conforme la distancia entre los átomos aumenta, después del segundo pico la correlación oscila muy levemente y se acerca paulatinamente a uno. Estos resultados indican que hay una correlación de corto alcance. A una distancia de 3.8 Å de cualquier átomo hay una probabilidad muy alta de que haya una capa esférica de vecinos. Hay también una probabilidad menor de que exista una segunda capa de vecinos a una distancia de 7.4 Å del primer átomo mencionado. Sin embargo, al aumentar la distancia entre los átomos la probabilidad de encontrar otro átomo a una distancia mayor se hace uniforme, i.e., se pierde la correlación. De hecho para distancias de 8 Å o mayores, como se ve en la gráfica, los átomos son prácticamente independientes.

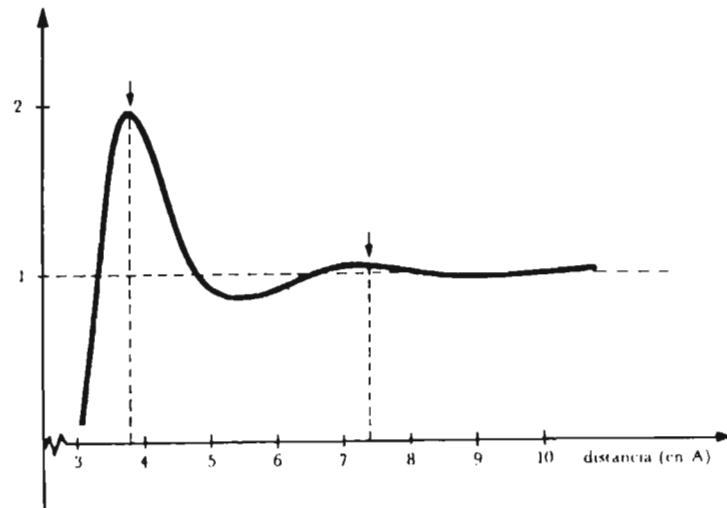


Fig. 1

Función de correlación de pares $g(r)$ del argón líquido a -125°C obtenida por espectrometría de neutrones. Los picos muestran una estructura a corto alcance.

1.3.2 Cálculo de $g(r)$

Comenzamos esta sección introduciendo una nueva función, la llamada *función de correlación total*,

$$h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1, \quad (1.13)$$

la cual es una medida de la influencia total de la molécula 1 sobre la molécula 2 a una distancia r_{12} . En 1914 Ornstein y Zernike propusieron una división de $h(r_{12})$ en dos partes, una parte directa y otra indirecta. La parte directa está dada por la función $c(r)$ llamada la *función de correlación directa*. La parte indirecta es la influencia propagada directamente de la molécula 1 a una tercer molécula, 3, la cual ejerce su influencia sobre 2, directa o indirectamente a través de otras partículas. Este efecto está pesado por la densidad y promediado sobre todas las posiciones de las moléculas 3. Con esta descomposición de $h(r_{12})$ podemos escribir

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int_V c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \rho(\mathbf{r}_3) h(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_3. \quad (1.14)$$

Esta ecuación es conocida como ecuación de Ornstein-Zernike. Para el caso de un fluido bidimensional homogéneo ($\rho(\mathbf{r}) = \text{cte} = \rho$), la integral de

volumen se transforma en una integral de superficie. Además, las funciones de correlación $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ y $c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ dependen solamente de la distancia entre partículas $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$; esto es, $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = h(r)$ y $c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c(r)$. Por lo tanto la ecuación de Ornstein-Zernike para un fluido bidimensional queda en forma adimensional como

$$h(r) = c(r) + \rho^* \int_S c(r_{12})h(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)d\mathbf{r}'_2 \quad (1.15)$$

donde $\rho^* = \rho\sigma^2$ y el diferencial $d\mathbf{r}'_2 = d\mathbf{r}_2/\sigma^2$.

Generalmente se utiliza la ecuación de Ornstein-Zernike para calcular $g(r)$ con ayuda de aproximaciones conocidas como *relaciones de cerradura* para $c(r)$ [14], las cuales involucran el potencial entre pares de partículas $u(r)$, que se supone conocido.

Las relaciones de cerradura que se utilizan comúnmente son las siguientes:

- La aproximación esférica media (MSA)

$$\begin{aligned} h(r) &= -1 & r < \sigma; \\ c(r) &= -\beta u(r) & r > \sigma. \end{aligned} \quad (1.16)$$

- La aproximación de Perkus-Yevick (PY)

$$c(r) = (1 - e^{-\beta u(r)})(1 + h(r)). \quad (1.17)$$

- La aproximación de la cadena hipertejida (HNC)

$$c(r) = -\beta u(r) + h(r) - \ln g(r). \quad (1.18)$$

Para una discusión extensa del origen de estas relaciones de cerradura vease [14].

1.4 Movimiento Browniano

El estudio del movimiento browniano se inicia en 1828, cuando el botánico inglés Robert Brown descubrió que pequeños granos de polen inmersos en un fluido, se encontraban en un movimiento continuo e

irregular. Brown examinó partículas provenientes de muy diversas sustancias y encontró que el movimiento persistía. Una vez conocida la existencia del movimiento browniano en el ámbito científico, muchos fueron los investigadores que se interesaron por el nuevo fenómeno y así surgieron muchas conjeturas y explicaciones cualitativas sobre su origen, pero solo logró darse una explicación satisfactoria a principios de este siglo. En 1905 Einstein [16], basándose en la teoría cinético-molecular del calor ², halla que el movimiento de las macropartículas observado por Brown está escrito por la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_o \nabla^2 n(\mathbf{r}, t), \quad (1.19)$$

siendo $n(\mathbf{r}, t)$ la densidad de partículas en el punto \mathbf{r} al tiempo t y D_o es el coeficiente de difusión de las partículas brownianas no interactuantes, dado por la expresión de Stokes-Einstein

$$D_o = \frac{kT}{3\pi\eta\sigma}, \quad (1.20)$$

donde η es la viscosidad de corte del fluido, y σ el diámetro de la partícula.

A diferencia de una partícula clásica donde su movimiento es descrito determinando su posición y momento como funciones del tiempo, el carácter estocástico del movimiento browniano, producto de las colisiones del solvente con la partícula coloidal, conducen a que la cantidad más simple que caracteriza a dicho movimiento no sea su momento o posición sino su desplazamiento cuadrático medio $W(t)$, definido por

$$W(t) = \frac{1}{6} \langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle, \quad (1.21)$$

donde los paréntesis angulares significan promedio sobre un ensamble de equilibrio térmico. También en 1905 Einstein [18] encontró que el desplazamiento cuadrático medio de las partículas brownianas crece linealmente con el tiempo, es decir,

$$W(t) = D_o t \quad (1.22)$$

²que parte de suponer que el movimiento continuo e irregular de la macropartícula (o partícula browniana) se debe a las incesantes colisiones con las moléculas del fluido que la rodean

lo cual fué corroborado experimentalmente por Perrin [17].

Es importante señalar que en las expresiones anteriores no se consideran interacciones entre las macropartículas. Cuando el sistema consiste de partículas coloidales cuya concentración es tal que su interacción no es despreciable, surge toda una variedad de fenómenos interesantes, aún en sistemas muy simples. Por ejemplo, en el caso de un sistema de partículas brownianas idénticas, las interacciones inducen, por una parte, una estructura local en el sistema, y por la otra, separan en dos procesos distintos los fenómenos difusivos; en el movimiento individual (browniano) y colectivo de las macropartículas. El efecto de dichas interacciones sobre estas mismas cantidades es notable, por ejemplo, el desplazamiento cuadrático medio satisface la ecuación anterior a tiempos muy cortos (tiempos tales que el desplazamiento de la partícula es comparable o menor a su tamaño); a tiempos mayores la partícula en cuestión ve frenado su movimiento debido al efecto de la interacción con sus vecinas.

1.4.1 Escalas de tiempo

En una suspensión coloidal pueden identificarse tres tipos de interacciones. El primero corresponde a la interacción de la macropartícula con el solvente, la cual da origen a una fuerza estocástica o browniana que proviene de las moléculas térmicamente agitadas del solvente. Esta fuerza es responsable del movimiento browniano de las partículas. Dicha fuerza provoca fluctuaciones rápidas en la velocidad de la partícula, cuyo tiempo característico de relajación, τ_B , puede ser tomado como [18].

$$\tau_B = \frac{M}{\gamma_o}, \quad (1.23)$$

donde M es la masa de la macropartícula y $\gamma_o = 3\pi\eta\sigma$ es el coeficiente de fricción de partícula libre. Para partículas cuyo diámetro es menor de una micra $\tau < 5 \cdot 10^{-8} \text{seg}$.

El segundo tipo corresponde a las interacciones directas entre las macropartículas, por ejemplo; electrostáticas para el caso de partículas cargadas o de volumen excluido para partículas sin carga. Las interacciones directas definen también una separación de escalas de tiempo caracterizada por $\tau_I (\gg \tau_B)$. No es fácil definir exactamente al tiempo τ_I , sin embargo éste puede ser estimado como el tiempo que le toma a una partícula coloidal difundirse una distancia comparable a la separación media, L , entre ellas [4]. Es decir, $\tau_I \sim \frac{L^2}{D_o}$, que para un caso típico ($D_o \sim 10^{-7} \text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$ y $L \sim 10^{-5} \text{cm}$) tenemos que $\tau_I \sim 10^{-3} \text{seg}$. Así, los tiempos de interés se sitúan entre un comportamiento a tiempos cortos en el que $\tau_B \ll \tau < \tau_I$ (donde se considera que una partícula se encuentra *atrapada* temporalmente dentro de la capa formada por sus vecinas más cercanas), y un comportamiento a tiempos largos siendo $\tau > \tau_I$ (en el cual la partícula ya se ha difundido a través de varias *capas* formadas por partículas vecinas).

El tercer tipo de interacción es debido al acoplamiento entre los movimientos de las partículas y que es transmitido indirectamente a través de los flujos que ellas inducen en el líquido. A este tipo de interacciones se les conoce como interacciones hidrodinámicas [4]. La escala de tiempo asociada a estas interacciones se estima mediante

$$\tau_H \approx \frac{\rho L^2}{\eta}, \quad (1.24)$$

que es el tiempo requerido por una onda para propagarse una distancia típica entre partículas, L , en un líquido de densidad ρ y viscosidad η . Para partículas inmersas en agua con $L \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{cm}$, $\tau_H \approx 2.5 \cdot 10^{-7} \text{seg}$, siendo este tiempo menor que los tiempos típicos medidos experimentalmente (por ejemplo, en experimentos de dispersión de luz). Para sistemas tridimensionales muy diluidos, donde las partículas están muy alejadas unas de otras, el efecto de las interacciones hidrodinámicas puede ser ignorado. Para los sistemas estudiados en el presente trabajo, que es el caso de partículas confinadas entre dos paredes, las interacciones hidrodinámicas partícula-pared juegan un papel importante como veremos más adelante.

Capítulo 2

Naturaleza de las interacciones coloidales

Uno de los problemas básicos en el estudio de los coloides es encontrar la fuerza neta que actúa entre dos partículas coloidales. La fuerza neta determina la estabilidad del sistema coloidal. Si esta fuerza es atractiva, las partículas se juntan y forman cúmulos ó agregados. Si la fuerza neta es repulsiva, el sistema es estable y todas las partículas se mueven unas alrededor de otras como entidades individuales. El problema es complicado por el hecho de que la fuerza neta entre dos partículas es a veces atractiva a ciertas distancias pero repulsiva a otras. Esto resulta en barreras de energía que previenen que las partículas alcancen la distancia más favorable energéticamente, la cual está por lo regular cerca del valor de contacto.

Hay muchos tipos de fuerzas que determinan la estabilidad de dispersiones coloidales. Las más importantes son las fuerzas de Van der Waals y las fuerzas electrostáticas.

2.1 Fuerzas de Van der Waals

Las fuerzas de Van der Waals son fuerzas que actúan entre átomos neutros ó moléculas. Si ambas moléculas tienen un momento dipolar eléctrico permanente, entonces hay atracción o repulsión entre ellas, dependiendo de su orientación. Los dipolos paralelos se repelen mientras

que antiparalelos se atraen. Promediando sobre todas las orientaciones, se encuentra que existe una atracción neta entre las moléculas. Esto se debe a que algunas orientaciones son más probables que otras debido a que los dipolos permanecen más tiempo en éstas. Esta atracción entre dipolos permanentes se llama atracción de Keesom, ya que fué él quien primero calculó esta energía de interacción:

$$V_a = -\frac{\mu^4}{3(4\pi\epsilon)^2 kT r^6}, \quad (2.1)$$

donde μ es el momento dipolar, ϵ la permitividad del medio, kT la energía térmica y r la distancia entre las moléculas.

Debye mostró que existe una atracción neta entre un dipolo permanente y un átomo ó molécula no polar. El dipolo permanente induce un dipolo en la molécula no polar dando lugar a una atracción entre los dipolos permanente e inducido. La energía de esta interacción (interacción de Debye) está dada por:

$$V_a = -\frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon)^2 r^6} \quad (2.2)$$

donde α es la polarizabilidad de la molécula no polar.

El tercer tipo de fuerza de Van der Waals se da entre dos átomos ó moléculas no polares y se conoce como fuerza de dispersión o de London. Esta es tal vez la contribución más importante a la fuerza total de Van der Waals, ya que está siempre presente (en contraste con los otros tipos de fuerzas que pueden o no estar presentes dependiendo de las propiedades de las moléculas). Estas juegan un papel muy significativo en una variedad de fenómenos tales como adhesión, tensión superficial, adsorción física, mojado, en las propiedades de gases, líquidos y películas delgadas, la floculación de partículas en líquidos y la estructura de macromoléculas condensadas tales como proteínas y polímeros. Estas fuerzas son de origen cuántico. Se pueden entender intuitivamente como sigue: para un átomo no polar tal como el helio, el promedio en el tiempo de su momento dipolar es cero, sin embargo en cualquier instante existe un momento dipolar finito dado por las posiciones instantáneas de los electrones alrededor del núcleo. Este dipolo

instantáneo genera un campo eléctrico que polariza cualquier átomo vecino, induciendo un momento dipolar en él. La interacción resultante entre los dos dipolos da lugar a una fuerza instantánea atractiva entre los dos átomos y el promedio temporal de esta fuerza es finito. El cálculo lo hizo London en 1930 y encontró que:

$$V_a = -\frac{3\alpha^2 h\nu_o}{64\pi^2 \epsilon^2 r^6}, \quad (2.3)$$

donde $\frac{1}{2}h\nu_o$ es la energía del estado base del átomo ó molécula, h es la constante de Planck y ν_o es la frecuencia de vibración. Tenemos entonces que los tres tipos de fuerzas de Van der Waals, o sus combinaciones, se pueden escribir como:

$$V_a = -\frac{\lambda}{r^6} \quad (2.4)$$

Para dos partículas coloidales, cada una consistente de una gran número de moléculas, la energía total de Van der Waals se puede obtener sumando las contribuciones de todos los posibles pares de átomos. Esto se puede hacer integrando sobre los volúmenes de ambas partículas. Esto es:

$$V_A = -\lambda n^2 \int_{v_1} \int_{v_2} \frac{dv_1 dv_2}{r^6}, \quad (2.5)$$

donde n es el número de moléculas por unidad de volumen.

Para dos esferas iguales tenemos que:

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{1}{x^2 - 1} + \frac{1}{x^2} + \ln\left(\frac{x^2 - 1}{x^2}\right) \right] \quad (2.6)$$

donde $x = \frac{r}{\sigma}$, siendo r la separación entre las esferas y A es una constante, conocida como la constante de Hamaker.

2.2 La doble capa eléctrica

Como acabamos de ver, las fuerzas de Van der Waals entre partículas similares en un medio es siempre atractiva, de modo que si solamente

operaran las fuerzas de Van der Waals, podríamos esperar que todas las partículas suspendidas se juntaran inmediatamente y se precipitaran para formar una masa de material sólido. Afortunadamente ésto no sucede siempre porque las partículas suspendidas en agua, o cualquier líquido de alta constante dieléctrica, están por lo regular cargadas, experimentando con ésto fuerzas repulsivas que previenen la coagulación.

La acumulación de carga sobre una partícula coloidal puede ser por dos causas:

- Por ionización ó disociación de grupos en la superficie de la partícula.
- Por la adsorción de iones provenientes de la solución.

Sea cual fuere el mecanismo por el cual se cargan las partículas, la carga superficial final está balanceada por una cantidad de *contraiones* (de carga opuesta a la de la partícula coloidal), algunos de los cuales están ligados, transitoriamente a la superficie dentro de la llamada capa de Stern, mientras que otros forman una atmósfera de iones en rápido movimiento térmico cerca de la superficie, conocida como la doble capa eléctrica difusa.

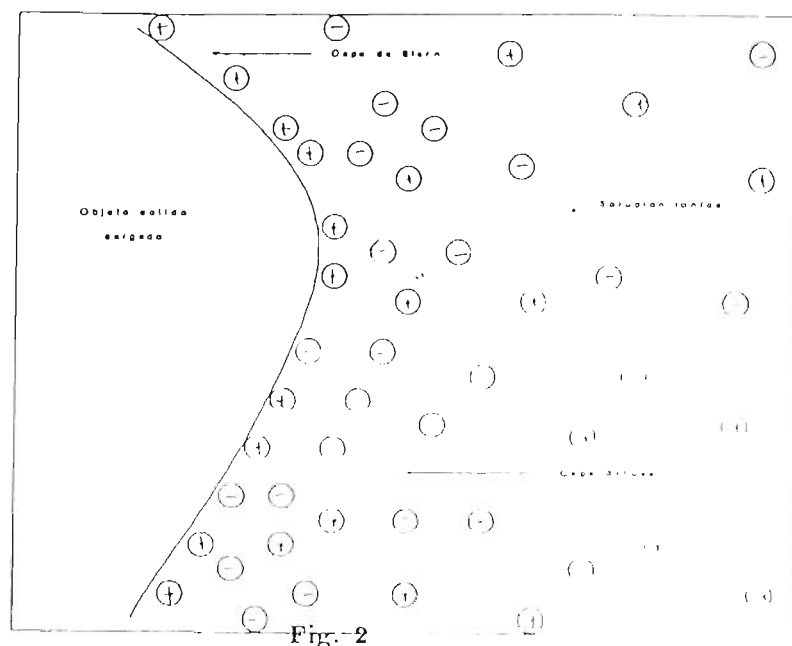


Fig. 2

Estructura de la doble capa eléctrica

Para poder entender las interacciones entre las partículas coloidales debemos discutir las propiedades de la doble capa eléctrica que rodea cada partícula. Con este fin calcularemos la distribución iónica y el potencial alrededor de una partícula coloidal, tomando en cuenta que en cada punto del espacio de carga se cumple la ecuación de Poisson

$$\nabla^2\psi(r) = \frac{-4\pi}{\epsilon}\rho(r), \quad (2.7)$$

donde ψ es el potencial eléctrico; ρ la densidad de carga y ϵ la constante dieléctrica del medio.

El espacio de carga está formado por un exceso de contraiones que son atraídos por la carga superficial de la partícula y una deficiencia de *coiones* (de carga igual a la de la partícula coloidal) que son repelidos y alejados de la misma.

El efecto de esas fuerzas eléctricas es contrarrestado por el movimiento térmico de los iones el cual da a la capa de carga su extensión espacial (capa difusa). Con objeto de tomar este equilibrio térmico en cuenta se asume que la concentración promedio de esos iones puede calcularse a partir del valor promedio del potencial eléctrico en el mismo punto con la ayuda del teorema de Boltzmann:

$$n_i = n_i^o e^{-\beta q_i \psi(r)} \quad (2.8)$$

Donde n_i^o , q_i son la concentración media y la carga de los iones de especie i respectivamente. Entonces la densidad total de carga en una solución iónica esta dada por:

$$\rho(r) = \sum_i q_i n_i, \quad (2.9)$$

\Rightarrow

$$\rho(r) = \sum_i q_i n_i^o e^{-\beta q_i \psi(r)} \quad (2.10)$$

Combinando las ecs. (2.7) y (2.10) obtenemos la ecuación de Poisson Boltzmann

$$\nabla^2\psi(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_i q_i n_i^o e^{-\beta q_i \psi(r)}. \quad (2.11)$$

La solución de la ecuación de Poisson-Boltzmann determina ψ y con esto n_i por medio de la ec. (2.8).

Para potenciales débiles ($q_i\psi \ll kT$) la exponencial en la ecuación de Poisson-Boltzmann se puede expandir a primer orden (aproximación de Debye-Huckel). Con esto:

$$\nabla^2\psi(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_i \left(1 - \frac{q_i}{kT}\psi\right) q_i n_i^o. \quad (2.12)$$

Considerando la condición de electroneutralidad del bulto:

$$\sum_i n_i^o q_i = 0, \quad (2.13)$$

\Rightarrow

$$\nabla^2\psi(r) = \kappa^2\psi, \quad (2.14)$$

donde

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{\epsilon kT} \sum_i q_i^2 n_i^o. \quad (2.15)$$

Resolviendo la ec. (2.14) en coordenadas esféricas tenemos que:

$$\psi(r) = \frac{Q}{\epsilon(1 + \frac{\kappa\sigma}{2})} \frac{e^{-\kappa(r - \frac{\sigma}{2})}}{r}. \quad (2.16)$$

De esta ecuación tenemos que κ^{-1} (conocida como longitud de Debye) define la extensión de la doble capa formada por los iones pequeños alrededor de la macropartícula. Una vez obtenido el potencial $\psi(r)$, podemos obtener también una aproximación para la distribución de iones de especie i alrededor de esta esfera. De acuerdo a la ec. (2.8) tenemos que

$$n_i = \begin{cases} n_i^o \left(1 - \frac{\beta q_i Q}{\epsilon(1 + \frac{\kappa\sigma}{2})} \frac{e^{-\kappa(r - \frac{\sigma}{2})}}{r}\right) & \text{si } r > \frac{\sigma}{2}; \\ 0 & \text{si } r < \frac{\sigma}{2}. \end{cases} \quad (2.17)$$

Esta ecuación nos indica que cerca de la superficie de la esfera existe un exceso de iones de signo opuesto al de la esfera, y una deficiencia de iones del mismo signo, con respecto a su concentración en el bulto.

2.3 Interacción electrostática entre dos partículas coloidales

Con el objeto de ilustrar la forma en la cual se obtiene el potencial de interacción electrostática entre dos partículas coloidales, consideremos dos paredes paralelas, ambas con una densidad de carga σ_{el} situadas a una distancia L' una de la otra y confinando una solución iónica en el espacio intermedio. La pregunta es, cual es la energía electrostática de la interacción entre las placas por unidad de área. Podemos calcular dicha energía a partir del potencial electrostático producido por una de las placas en un punto a una distancia L' , el cual se obtiene resolviendo la ecuación de Poisson-Boltzmann suponiendo condiciones de frontera correspondientes a una pared metálica (es decir que no existe campo eléctrico para $x < 0$), y esta dado por:

$$\psi(r) = \frac{2\pi\sigma_{el}}{\epsilon\kappa} e^{-\kappa x}. \quad (2.18)$$

La energía de interacción entre esa placa y un elemento de carga $dQ = \sigma_{el}dA$ de la segunda placa estará dada entonces por

$$dU_{pp} = \frac{2\pi\sigma_{el}^2 dA}{\epsilon\kappa} e^{-\kappa L'}. \quad (2.19)$$

Integrando en toda el área, tenemos finalmente que la energía de interacción $U_{pp}(L')$ entre las placas puede ser escrita como

$$\frac{U_{pp}(L')}{A} = \frac{2\pi\sigma_{el}^2}{\epsilon\kappa} e^{-\kappa L'}. \quad (2.20)$$

De manera parecida se puede calcular el potencial de interacción entre dos partículas de carga Q y diámetro σ , aunque el procedimiento es relativamente extenso para ser reproducido aquí (ver sin embargo, los trabajos clásicos de Verwey y Overbeek [13] y de Landau y Derjaguin [20]). El resultado es

$$V_R(r) = \frac{Q^2}{\epsilon(1 + \frac{\kappa\sigma}{2})^2} \frac{e^{-\kappa(r - \frac{\sigma}{2})}}{r}. \quad (2.21)$$

2.4 La teoría DLVO

Derjaguin y Landau (1941) y Verwey y Overbeek (1948) combinaron las fuerzas de Van der Waals con las fuerzas electrostáticas de la doble capa eléctrica para explicar la estabilidad de los coloides liofóbicos. Esta teoría se conoce como la teoría DLVO y se expresa matemáticamente como la suma del potencial atractivo V_A , ec. (2.6), y el potencial repulsivo V_R , ec. (2.21), *i.e.*,

$$V_{int}(r) = -\frac{A}{6} \left[\frac{\sigma^2}{r^2 - \sigma^2} + \frac{\sigma^2}{r^2} + \ln \left[\frac{r^2 - \sigma^2}{r^2} \right] \right] + \frac{Q^2}{\epsilon \left(1 + \frac{\kappa\sigma}{2}\right)^2} \frac{e^{-\kappa(r-\frac{\sigma}{2})}}{r} \quad (2.22)$$

A diferencia de la interacción de la doble capa, el potencial de interacción de Van der Waals es muy poco sensible a variaciones en la concentración de electrolito, de modo que puede considerarse como fijo a primera aproximación. Además la atracción de Van der Waals debe siempre sobrepasar la repulsión de la doble capa a distancias muy pequeñas puesto que es una interacción que va como $V \approx -\frac{1}{r^6}$, mientras que la energía de interacción de la doble capa permanece finita ó crece mucho más lentamente cuando $r \rightarrow 0$. La figura (3) muestra los diversos tipos de potenciales de interacción que pueden ocurrir entre dos partículas coloidales bajo la acción combinada de esas dos fuerzas. Dependiendo de la concentración de electrolito y la densidad de carga superficial se pueden dar los siguientes casos.

- Para partículas altamente cargadas en electrolito diluído (es decir, longitud de Debye grande) la interacción repulsiva es dominante. En este caso es suficiente considerar la parte repulsiva del potencial para la descripción de las propiedades del sistema.
 - En soluciones con electrolito más concentrado, hay un segundo mínimo significativo, vease el recuadro en la figura (3). El mínimo de la energía potencial en contacto se conoce como mínimo primario.
- Para un sistema coloidal, aún cuando el estado de equilibrio termodinámico puede ser el de las partículas en contacto en el mínimo

primario (el más profundo), la barrera de energía debida a la interacción repulsiva puede ser demasiado alta para que las partículas las sobrepasen. Cuando ésto sucede, las partículas permanecerán en el mínimo secundario o bien andarán totalmente dispersas en la solución. En el último caso se dice que el coloide es cinéticamente estable.

- Para partículas de baja densidad de carga superficial, la barrera de energía está mucho más baja que el caso anterior (curva c). Esto lleva a una agregación lenta, conocida como coagulación ó floculación. Arriba de cierta concentración de electrolito conocida como concentración crítica de coagulación la barrera cae por debajo del eje $w = 0$ (curva d) y entonces las partículas coagulan rápidamente, se dice entonces que el coloide es inestable.
- Cuando la carga superficial tiende a cero la curva de interacción se aproxima a la curva de interacción puramente de Van der Waals y las partículas se atraen fuertemente a cualquier separación.

El factor principal que hace que dos partículas alcancen el contacto en un mínimo primario es la disminución de su carga superficial al ser mayor el amarre de los iones y/o el aumento del apantallamiento de la repulsión por el incremento de la concentración de sal.

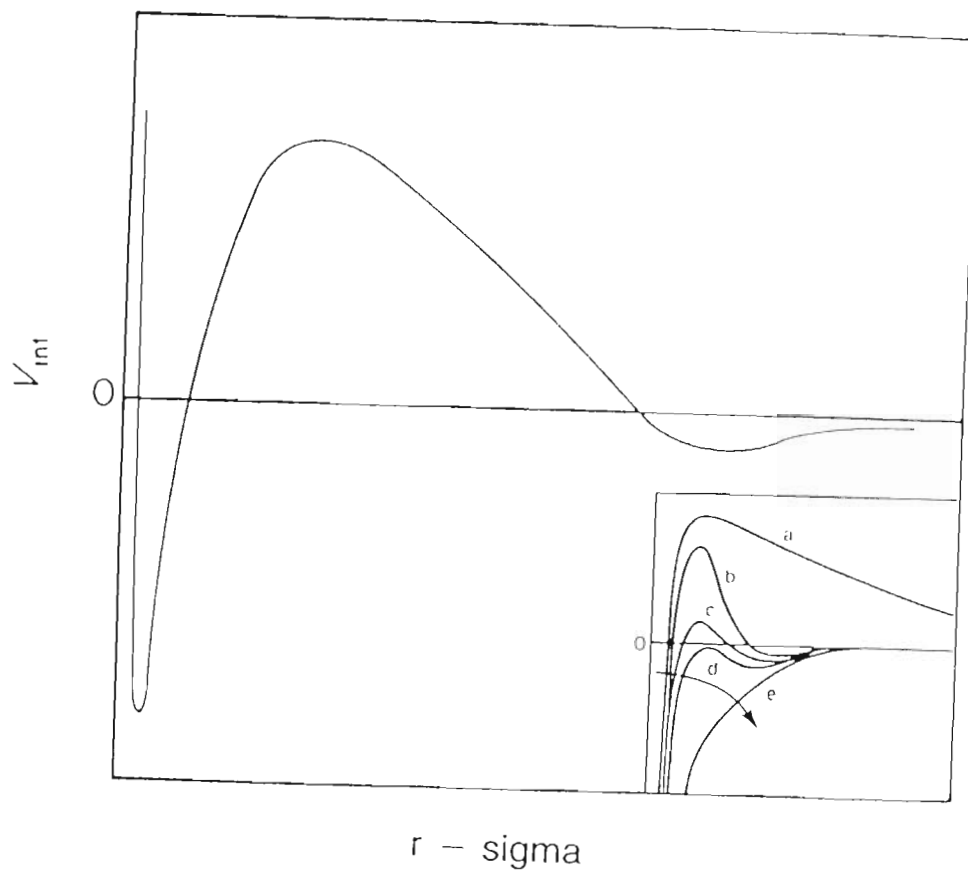


Fig. 3 Gráfica esquemática de la interacción DLVO. Las diferentes curvas corresponden a. a) Repulsión fuerte entre las partículas. b) Equilibrio estable en un mínimo secundario. c) Coagulación lenta. d) Coagulación rápida

Capítulo 3

Videomicroscopía

En este capítulo se describen las principales componentes de la técnica conocida como videomicroscopía. En primer lugar se muestran los componentes básicos del aparato de medición, en i.e., el video microscopio. Después se discute el aspecto complementario que corresponde al procesamiento de las imágenes.

3.1 Descripción del videomicroscopio

Un video microscopio consiste en un microscopio óptico sobre el cual se monta un mecanismo sensible a la banda del visible del espectro electromagnético, éste es, una cámara de video. Esta produce una señal eléctrica de salida proporcional al nivel de energía sentido. Un monitor recibe la señal de video y la convierte en una imagen óptica, ver fig. (4). La señal de video se puede grabar en algún medio óptico ó magnético, en nuestro caso se utilizó la cinta magnética y una video grabadora.

La cámara de video utilizada en este trabajo, corresponde a la familia de los mecanismos de estado sólido de semiconductores, específicamente es un detector conocido como CCD por sus iniciales en inglés (Charge-Coupled Device), mecanismo de carga acoplada.

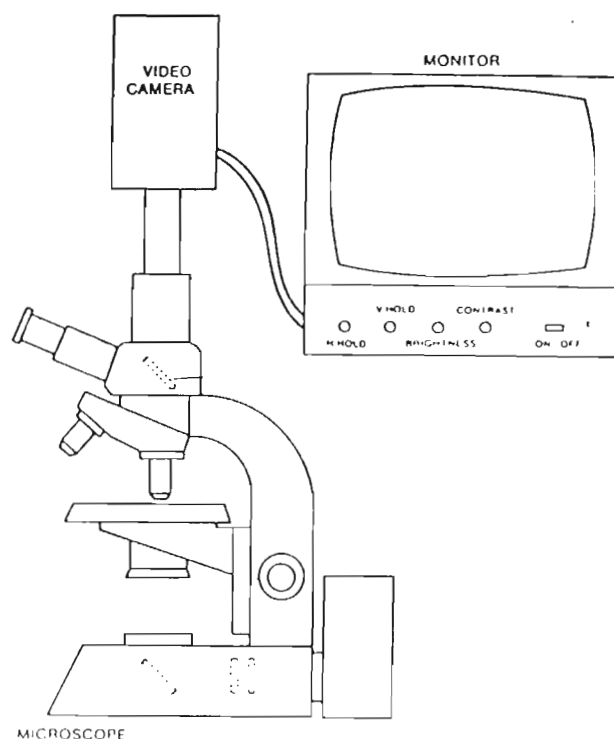


Fig. (4). Videomicroscopio. Sus componentes básicos son un microscopio, una cámara de video y un monitor

3.2 Representación digital de imágenes

El término imagen se refiere a una función bidimensional, $f(x, y)$, de la intensidad de luz, donde x y y representan las coordenadas espaciales, y el valor de f en cualquier punto (x, y) es proporcional a la brillantez (ó nivel de gris) de la imagen en ese punto.

Una imagen digital es una imagen $f(x, y)$ que ha sido discretizada tanto en las coordenadas espaciales como en la brillantez. Una imagen digital se considera como una matriz cuyos índices de renglones y columnas se refieren a un punto en la imagen y los correspondientes valores de los elementos de matriz identifican el nivel de gris en el punto correspondiente. Los elementos de tal arreglo digital se llaman elementos de la imagen o bien en forma abreviada *pixeles* por el nombre en inglés picture elements.

3.3 Procesamiento de la imagen digital

El primer paso para el procesamiento de la imagen digital es la conversión de la imagen óptica en una forma que pueda ser almacenada en la memoria de una computadora. Esta conversión se lleva a cabo por un sistema conocido como digitalizador, que produce números codificados al muestrear la imagen. Esos números, los cuales son codificados en binario, se conocen como los valores ó niveles de gris del pixel en consideración. Este proceso se denomina digitalización y la representación numérica almacenada de la imagen óptica original se llama imagen digital. La imagen digital es una abstracción numérica que puede ser manipulada como cualquier otro conjunto de datos almacenado en la memoria de una computadora.

3.3.1 Algunos aspectos de la imagen digital

Como ya vimos, la imagen $f(x, y)$ se representa por elementos igualmente espaciados de una red de $N \times M$ celdas, de modo que la imagen digital puede ser trabajada como una matriz $N \times M$ como se muestra en la ecuación siguiente,

$$f(x, y) = \begin{pmatrix} f(0, 0) & f(0, 1) & \dots & f(0, M - 1) \\ f(1, 0) & f(1, 1) & \dots & f(1, M - 1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f(N - 1, 0) & f(N - 1, 1) & \dots & f(N - 1, M - 1) \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Como se puede ver, $f(x, y)$, la imagen digital, es tal que x y y son enteros y f es una función que asigna un valor de nivel de gris entero a cada par distinto de coordenadas (x, y) .

El número b de bits requeridos para almacenar una imagen digitalizada se obtiene como sigue:

$$b = N \times M \times m \quad (3.2)$$

donde m es tal que:

$$G = 2^m \quad (3.3)$$

Siendo G el número de niveles de gris. En nuestro caso $N = 480$, $M = 640$, $m = 8$, por lo cual $b = 2457600$ bits ó lo que es lo mismo 307200 bytes.

3.4 Análisis y realce de la imagen

Existe un número ilimitado de manipulaciones que pueden llevarse a cabo sobre una imagen digital; sin embargo todas ellas pueden clasificarse en dos grandes categorías: Análisis y realce de la imagen.

El análisis de imagen consiste de todas las rutinas computacionales con las cuales se obtiene información descriptiva de la imagen digital, es decir, es el análisis numérico con el cual se obtienen las cantidades características del sistema de estudio, tales como los centros de las partículas de la suspensión coloidal que se estudia en este trabajo.

La segunda categoría de rutinas de manipulación de imágenes son aquellas que involucran el realce. Estas rutinas difieren de las del análisis de imagen en que el objetivo del procesamiento no es obtener información descriptiva de la imagen, sino más bien manipular la imagen de tal forma que sea más útil al observador. Ejemplos de estas rutinas son: cambio de contraste, filtrado digital para resaltar fronteras, etc. Las rutinas de realce también pueden usarse para compensar la degradación de la imagen original causada por defectos o limitaciones en el sistema de captura de la misma.

Capítulo 4

Procedimiento experimental

En este capítulo se describe el procedimiento experimental llevado a cabo para la preparación de la suspensión coloidal bidimensional; se describe también el arreglo experimental que fué necesario construir para implementar la técnica de videomicroscopía. Se explica además la forma en la cual se extrae la información de la muestra con la ayuda de software, con el fin de calcular la función de distribución radial $g(r)$, y a partir de esta conocer el potencial de interacción entre las partículas.

Las suspensiones coloidales estudiadas en este trabajo consisten de esferas fluorescentes de poliestireno de diámetro $\sigma = 0.486\mu m$, suspendidas en agua desionizada. Se trabajó con valores de la concentración reducida desde $n^* \equiv n\sigma^2 = 0.02$ hasta 0.6 aproximadamente.

Para obtener un sistema bidimensional, se confinó la suspensión coloidal entre dos paredes hasta lograr restringir el movimiento de las partículas coloidales en un solo plano. En nuestro caso la separación entre las paredes varió para las diferentes muestras entre 1.5 y 6 veces el tamaño de las partículas, de modo que nuestro sistema es cuasibidimensional. Sin embargo, debido a que las paredes también se ionizan, éstas ejercen una fuerza repulsiva sobre las partículas restringiéndolas a moverse sólo en el plano intermedio entre las placas. De esta manera tenemos un sistema bidimensional efectivo.

4.1 Preparación y lavado del material

Se utilizan como paredes 2 placas de vidrio: un portaobjetos y un cubreobjetos. Con el fin de alojar una resina capaz de retirar iones de la solución, para aminorar el apantallamiento de la interacción entre partículas, fueron necesarios un par de portaobjetos más, ver fig. (5)

Las placas de vidrio se hacen pasar por un proceso de limpieza que consiste en introducirlos en una caja de petri (separadas unas de otras a fin de evitar que quedaran impurezas atrapadas entre ellas), que contiene agua destilada y desionizada, y un detergente libre de iones (*micro-cleaner*), enseguida se introduce la caja de petri durante un tiempo (aprox. de 25 min.) en un sonicador (*Sonicor*) para transmitirles energía mecánica por medio de ultrasonido, a fin de remover las impurezas de su superficie. Enseguida se procede a enjuagar, para ello se vierte sobre los vidrios agua destilada y libre de iones y se pasa por el sonicador durante 15 min., haciendo esto último 5 veces. Con el fin de dejar completamente libre de impurezas la superficie de los cristales se repite este proceso de lavado y enjuagado.

Otra forma alternativa para el lavado del material y que también dió buen resultado consiste en realizar los mismos pasos, excepto que en vez de usar el sonicador, se calienta el material hasta que el agua empieza a hervir, con esto el movimiento del agua con el detergente limpia las paredes de los cristales.

4.2 Preparación de la muestra

Terminado el proceso de limpieza se introducen los vidrios dentro de una cápsula cerrada herméticamente a la cual se ha extraído el aire y en cambio se le ha inyectado nitrógeno, esto con el fin de preparar la muestra dentro de un ambiente más limpio, libre de CO_2 y otros grupos ionizables. Como primer paso se coloca el cubreobjetos sobre el

portaobjetos y se presionan por medio de una prensa, se pegan los bordes de la unión del cubreobjetos sobre el portaobjetos con una *resina epóxica* que endurece y no permite la separación de los vidrios. Enseguida se unen los otros dos portaobjetos como se indica en la fig. (5). Por último, a través de los orificios (indicados por un 2) se introducen la suspensión coloidal y la *resina intercambiadora de iones*. Esta última como ya se dijo, queda alojada en las perforaciones en tanto que la solución coloidal entra por capilaridad al espacio (bidimensional) que queda entre el cubreobjetos y el portaobjetos al cual está pegado.

Por último, se pone en contacto a la muestra con un baño térmico que permite mantenerla a temperatura constante, hasta que alcance el equilibrio térmico y químico lo cual sucede aproximadamente en un mes.

4.3 Análisis del sistema

Una vez que se tiene el sistema coloidal bidimensional, el siguiente paso es proceder a extraer la información requerida del sistema. En este trabajo nos interesa conocer la estructura estática, así como la interacción entre las partículas. Para ello es necesario conocer primero la *función de correlación de pares*, $g(r)$, y a partir de ésta calcular el potencial. De este modo procedimos a medir primero $g(r)$. El procedimiento consiste en la adquisición de las imágenes y de su procesamiento. Estos pasos se describen enseguida.

4.3.1 Adquisición de imágenes

Para ésto se utilizó un video microscopio (descrito en la sección 3.1) donde el microscopio es del tipo Zeiss con un objetivo de inmersión en aceite 100X y con una lámpara de mercurio que emite en el visible y el ultravioleta, pero que pasa por un filtro dicróico que sólo deja pasar luz azul. Al colocar la muestra en el microscopio recibe esta luz y puesto que las partículas coloidales utilizadas en este trabajo son fluorescentes,

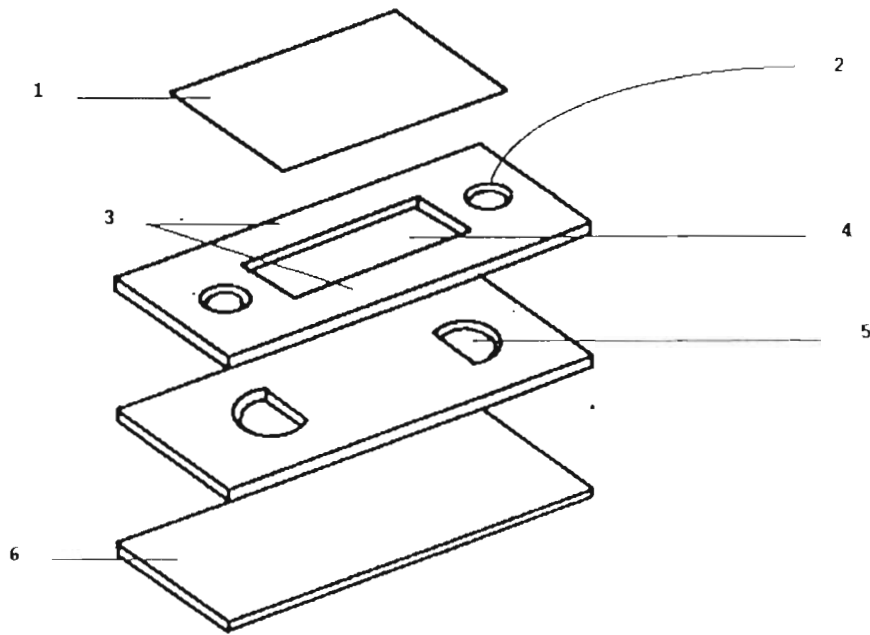


Fig. (5)

Arreglo de portaobjetos y cubreobjetos para alojar la suspensión coloidal. 1 Portaobjetos, 2 Orificio de entrada de la suspensión coloidal y resina intercambiadora de iones, 3 Espacio a donde llega la suspensión coloidal por capilaridad y donde es estudiada, 4 Reservorio, 5 Lugar de paso para resina y suspensión coloidal, 6 Base

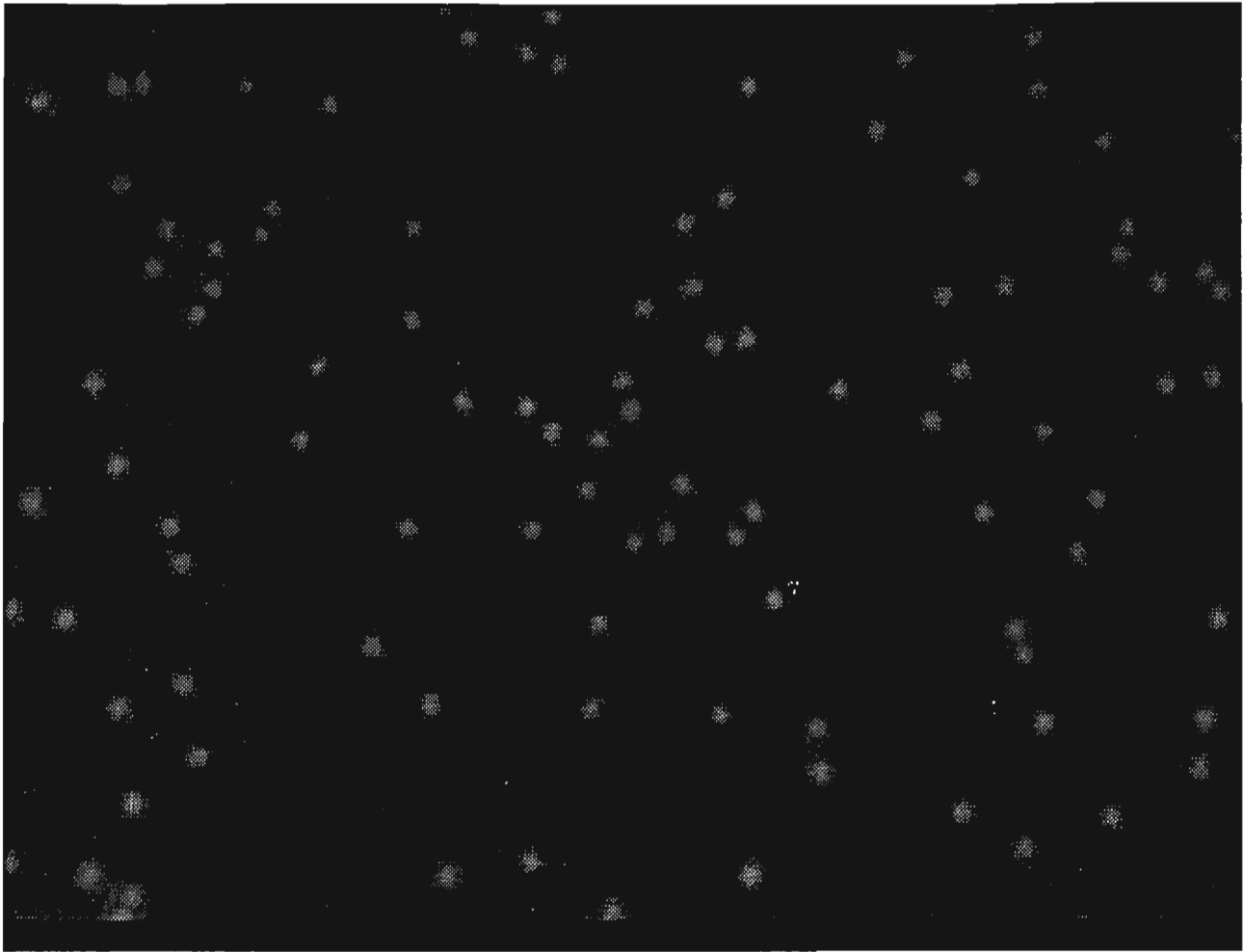
**Fig. (6)**

Imagen digital correspondiente a un sistema con $n^* = 0.02$

absorben la luz azul y emiten en verde. Esta emisión es dirigida a la cámara de video (CCD) de donde pasa al monitor, se observa y se toma película durante periodos de varios minutos, a espacios de una ó dos horas a fin de dar oportunidad de que el sistema pueda muestrear el espacio fase. Enseguida se procedió a digitalizar, es decir a obtener imágenes digitales de la imágenes ópticas originales, ver fig. (6). Esto se hace con el uso de un digitalizador, como ya se dijo. El número de imágenes necesarias depende de la concentración del sistema, entre más diluído sea mayor será el número de éstas, y viceversa. Una vez que se tienen todas la imágenes necesarias, se transfieren a una red local para ser procesadas utilizando una estación de trabajo.



Fig. (7)

Imagen digital despues de una operación de realce

4.3.2 Procesamiento de imágenes

Para llevar a cabo ésta tarea se utilizó un software propio para el procesamiento de imágenes (Interactive Data Language), el cual es un language de programación, sólo que enfocado para procesar imágenes.

Como se señaló en el capítulo 3, el procesamiento de imágenes consiste de una serie de manipulaciones que están clasificadas como de análisis o de realce. En éste caso, lo que se hizo primero fué llevar a cabo una operación de realce con el fin de eliminar el ruido y resaltar los bordes. Para esto ajustamos un molde ó máscara (superficie gaussiana)

a la imagen en cada punto por medio de mínimos cuadrados, esto es, buscamos los parámetros a y b que mejor ajustan a la forma,

$$imagen = a * mask + b \quad (4.1)$$

donde $mask$ es la máscara, en este caso una superficie gaussiana cuyos parámetros: ancho medio y tamaño (lado de la base) se toman de un perfil de tonalidades de la imagen. Así, a , la amplitud del ajuste, viene siendo una versión de la imagen ajustada con óptimo realce y mínimo ruido, compuesta de superficies suaves. En la fig. (7) puede observarse la imagen una vez que se le ha aplicado la operación de realce, y con el objeto de mostrar con mayor claridad el mejoramiento logrado, en las figs. 8 y 9 se presenta un extracto de las gráficas de los tonos de gris, en una región de la imagen donde se localiza una partícula, para la imagen digital original (fig. 8) y para la imagen mejorada (fig. 9). Enseguida se realiza la operación de análisis que consiste de una rutina por medio de la cual se calculan los centros de las partículas (x_i, y_i) . Esta rutina trabaja, en términos generales, de la siguiente manera: busca el punto más brillante y sus coordenadas cartesianas, ajusta una gaussiana al area alrededor de ese punto, es decir busca los parámetros que mejor ajustan a la forma:

$$f = a(0)e^{\frac{-z^2}{4a(3)^2}} + a(4) \quad (4.2)$$

donde: $a(0)$ es la amplitud de la gaussiana, $a(1)$ y $a(2)$ son las coordenadas del centro de esta y la cantidad z^2 esta dada por $(i - a(1))^2 + (j - a(2))^2$ siendo i y j la abscisa y ordenada respectivamente. Se retienen las coordenadas si la gaussiana ajustada cumple con el requisito de que el volumen definido como $a(0) * a(3)^2$, sea lo suficientemente grande. El volumen mínimo aceptable lo da uno al iniciar el programa de acuerdo al diámetro de las partículas y a los niveles de gris que presenten, si el volumen calculado es menor que el mínimo aceptable, significa que no hay partícula en el punto considerado. Una vez que calcula las coordenadas de una partícula pone un "parche negro" sobre ese lugar, para buscar el punto más brillante entre los restantes y repetir el proceso.

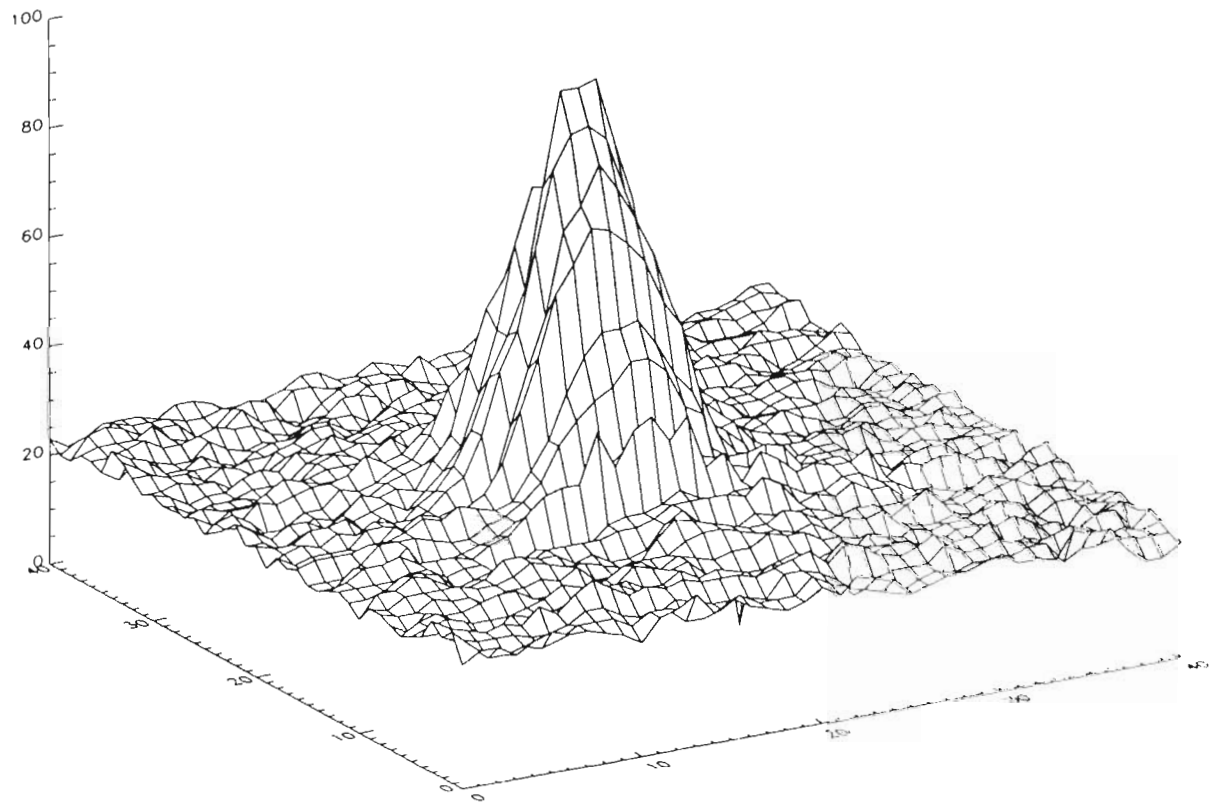


Fig. (8)

Gráfica de los tonos de gris en una sección de la imagen donde se localiza una partícula. La gráfica corresponde a la imagen original, y en ella se puede apreciar una superficie ruidosa.

Todo éste proceso, realce y análisis, está condensado en un sólo programa que trabaja en forma automática, esto es, procesa todas las imágenes indicadas una tras otra en forma continua; además crea los archivos donde guarda los centros de las partículas para cada imagen. Tarda entre 20 y 45 min. con cada imagen dependiendo del número de partículas que ésta contenga. Los sistemas más concentrados que se llegó a estudiar tenían concentraciones $n^* \approx 0.6$ (alrededor de 2000 partículas por imagen), para los cuales son necesarias del orden de 10 – 15 imágenes para obtener buena estadística en el cálculo de $g(r)$, de modo que el tiempo necesario para procesar las imágenes correspondientes a uno de estos sistemas es aprox. de 6-7 horas. Por otra parte para los sistemas diluídos, $n^* \approx 0.04$, es necesario analizar muchas “fotos” (~ 300), lo cual toma varios días al programa.

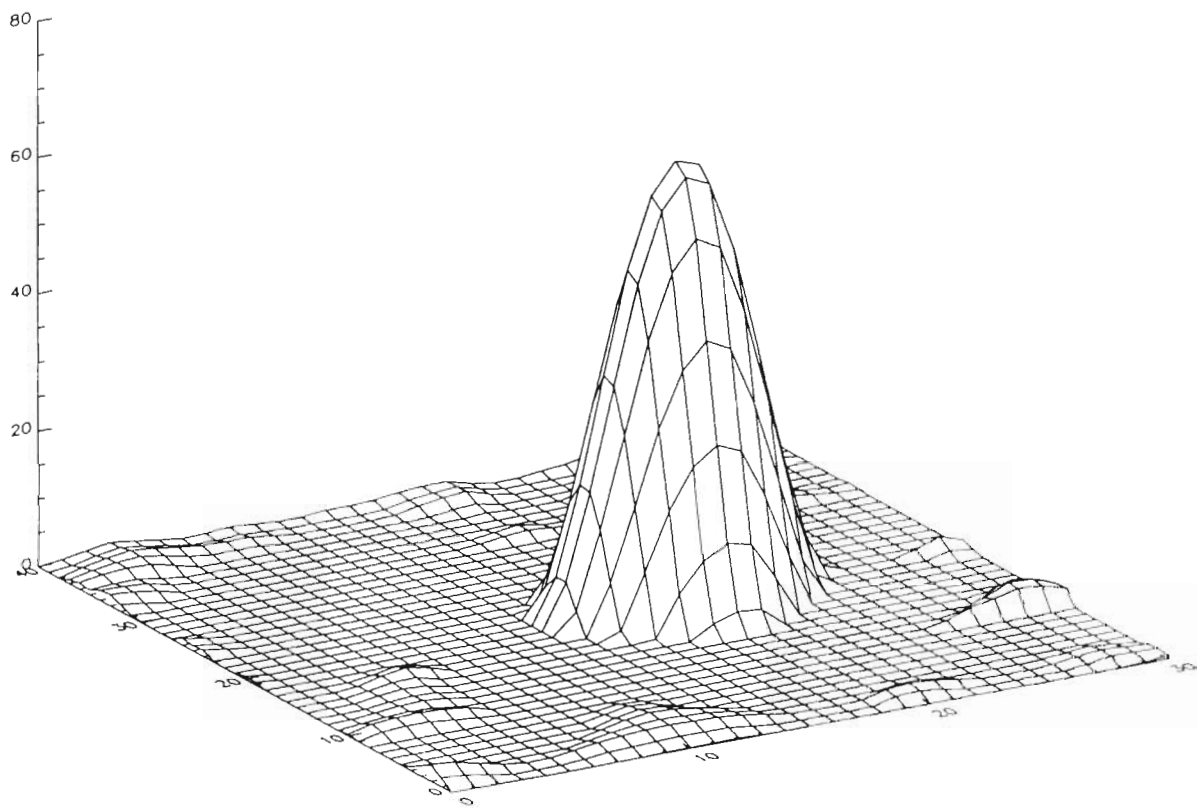


Fig. (9)

Gráfica de los tonos de gris correspondiente a la superficie de la fig. 9 mejorada, esto es después del realce.

Se puede apreciar una superficie mejor definida.

Capítulo 5

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para la estructura estática, $g(r)$, de las suspensiones coloidales bidimensionales estudiadas en este trabajo. Se describe primero brevemente, la forma en la cual se lleva a cabo el cálculo de $g(r)$ a partir del conjunto de datos para las posiciones de las partículas en la suspensión. Se presenta también un análisis del potencial de interacción entre partículas, $u(r)$, el cual es extraído a partir de $g(r)$ utilizando la ecuación de Ornstein-Zernike. Posteriormente se presentan los resultados obtenidos para el desplazamiento cuadrático medio en el caso de suspensiones diluidas.

5.1 Cálculo de $g(r)$

Una vez que tenemos las posiciones de las partículas para cada configuración, lo que se hace es calcular la función de correlación de pares $g(r)$. Para esto llevamos a cabo lo siguiente:

Tomamos como referencia una partícula, “dibujamos” anillos concéntricos a ésta de grosor 0.1σ , hasta llegar al borde de la imagen para evitar anillos incompletos. Contamos el número de partículas en cada uno de los anillos y hacemos un histograma. Repetimos lo mismo para todas las partículas y sumamos todos los histogramas. Esta suma deberá ser normalizada de acuerdo con la ec. (1.12). Una vez que normalizamos obtuvimos la función de correlación de pares, la cual presentaba tanto ruido como diluído era el sistema coloidal. Para esto lo que hicimos fué promediar sobre un número “grande” de configuraciones para suavizar

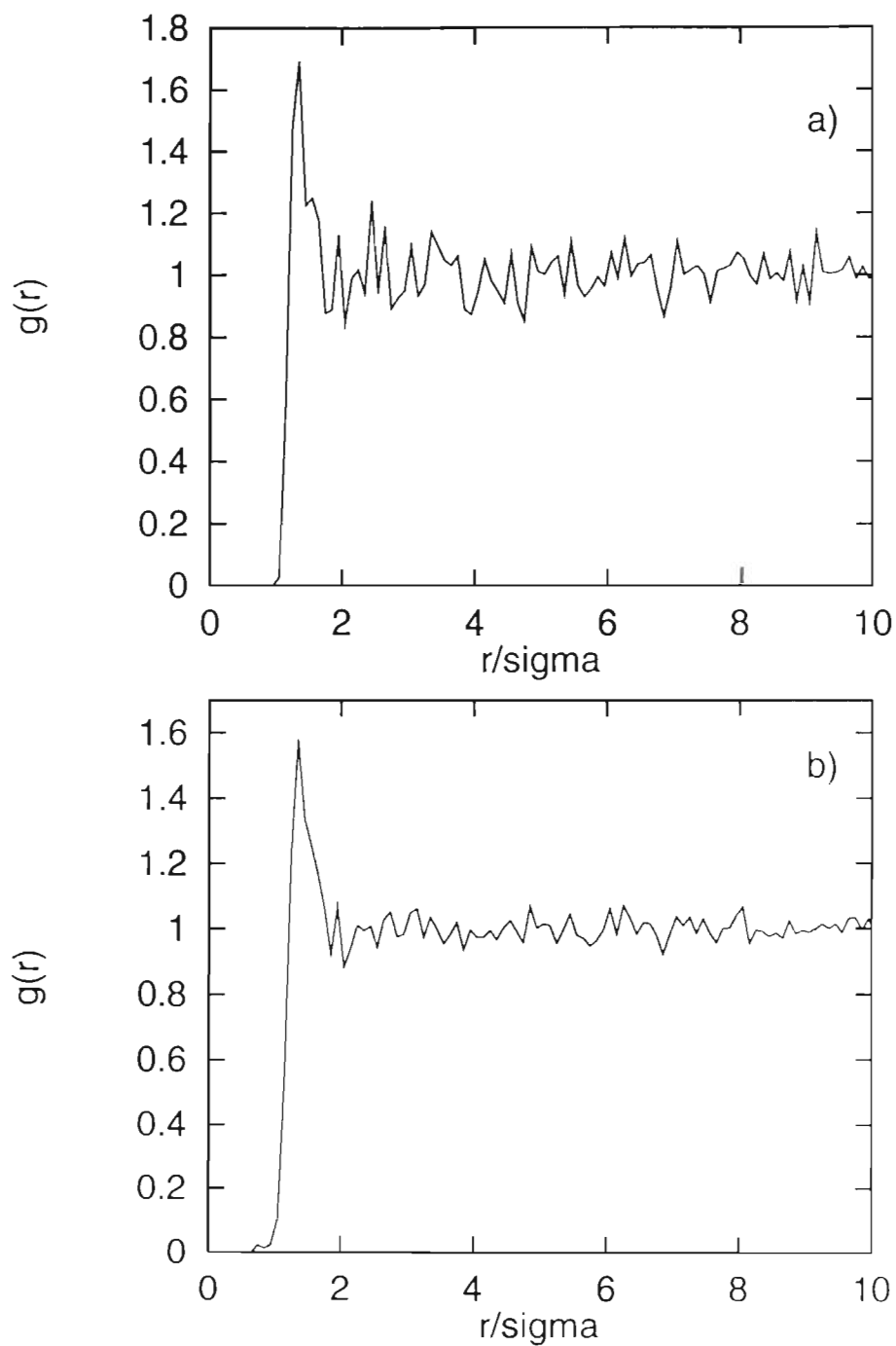
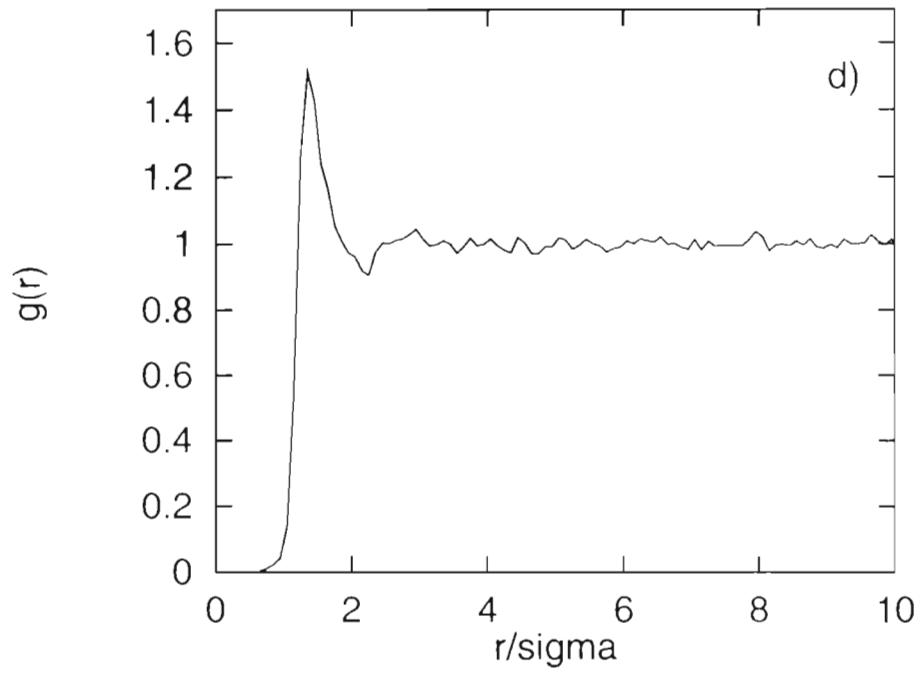
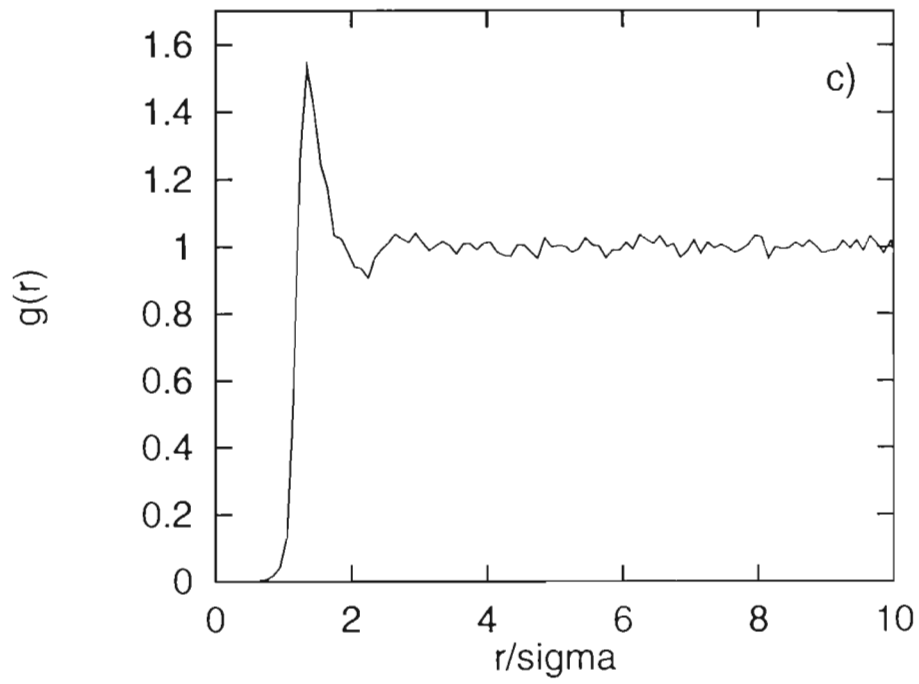


Fig (10).

En a) se presenta la función de correlación de pares correspondiente a una sola configuración, en b). c) y d) se presenta el promedio de 5, 20 y 36 configuraciones para el mismo sistema $n^* = 0.18$. Como puede verse en estas figuras, es necesario procesar varias imágenes para lograr una buena estadística y obtener curvas experimentales suaves.



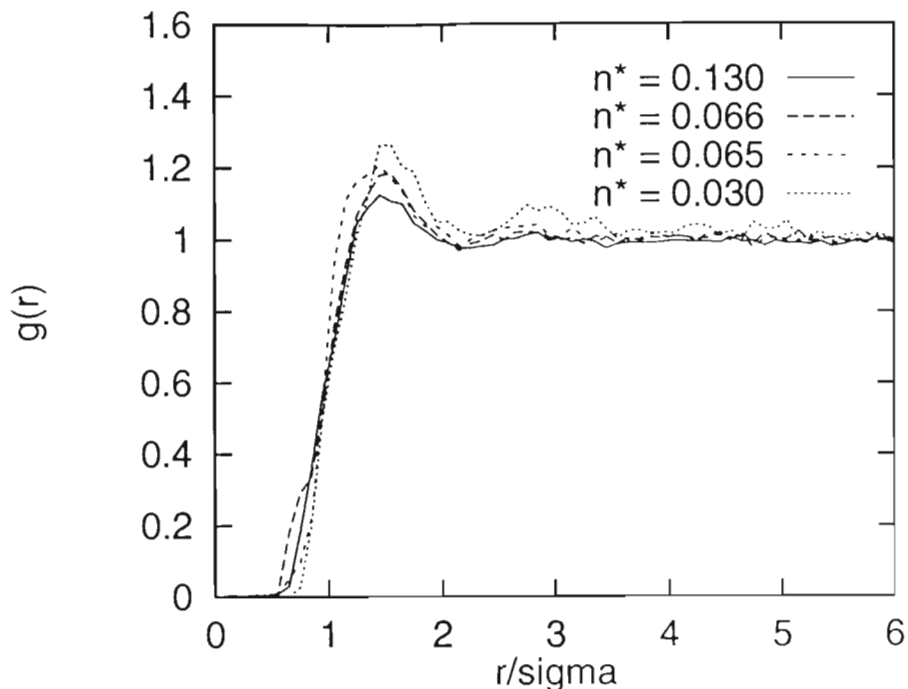


Fig. (11) Función de correlación de pares para sistemas con diferente concentración reducida

la función. Este número es más grande cuanto más diluido es el sistema. Esto se ilustra en la figura (10), donde se grafica $g(r)$ para 1, 5, 20 y 36 configuraciones correspondientes a un sistema con ($n^* = 0.18$).

5.2 $g(r)$ para diferentes concentraciones

En las figuras (11) y (12) se presentan las gráficas de las funciones de correlación para sistemas con distinta concentración reducida n^* . En la figura (11) se grafican las funciones de distribución radial de sistemas muy diluidos, pero que muestran aún cierto grado de correlación. Puede verse en esta figura, y en la siguiente, que $g(r) > 0$ para $r < \sigma$, esto se debe a que el sistema no es completamente bidimensional, así que las partículas pueden acercarse unas a otras en diferentes planos dando la impresión de traslape entre ellas. Otra característica mostrada en esta figura es que en este régimen de concentraciones considerado, n^* entre 0.03 y 0.13, $g(r)$ es independiente de n^* . Esto indica que estamos en el régimen de bajas concentraciones donde $g(r)$ está

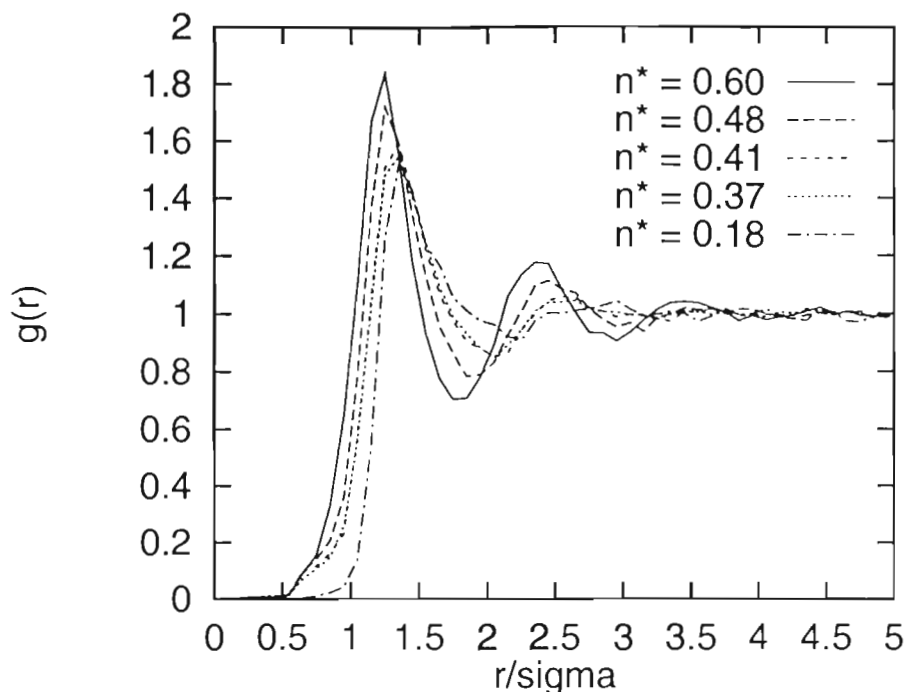


Fig. (12) Función de correlación de pares para sistemas con diferente concentración reducida

directamente relacionada con $u(r)$ a través de [14,15],

$$g(r) = e^{-\beta u(r)} \quad (5.1)$$

Los sistemas con mayor concentración presentan una mayor estructura o correlación entre las partículas, figura (12), lo cual se deduce de la altura de los picos de $g(r)$. También se observa un corrimiento, hacia valores más pequeños, de la posición de los máximos y mínimos de $g(r)$ al aumentar la concentración. Como ya se mencionó, la estructura local promedio, representada por $g(r)$, en los sistemas estudiados, evidencian la interacción efectiva entre las partículas coloidales en la geometría específica aquí considerada. Una de las cantidades fundamentales a determinar en este caso, es precisamente la forma del potencial efectivo de interacción entre dos partículas coloidales confinadas entre dos placas ionizables. Este problema se discute en la siguiente sección.

5.3 Análisis del potencial de interacción $u(r)$

El cálculo exacto del potencial efectivo de interacción entre pares de partículas en la geometría considerada en el presente estudio, requeriría de la derivación tanto de las interacciones de Van der Waals, como de las electrostáticas, como se indicó en el capítulo 2, pero ahora en presencia de las dos placas. Dicha derivación es en sí un problema interesante, cuya solución está, sin embargo, fuera del alcance y propósitos de este trabajo. En su lugar, proponemos aquí un método de “medición” de $u(r)$ a partir de $g(r)$.

Como se señaló en el primer capítulo, la ecuación de Ornstein-Zernike se utiliza generalmente para obtener la función de correlación de pares, $g(r)$, dado que se conoce el potencial de interacción entre las partículas, $u(r)$, con ayuda de alguna cerradura. En este trabajo, dado que conocemos $g(r)$ calculada experimentalmente, se propone proceder de manera similar pero ahora en busca de $u(r)$.

El procedimiento para calcular $u(r)$ en términos de $g(r)$ en el caso de un sistema de dos dimensiones, consiste en obtener la transformada de fourier de la ecuación de Ornstein-Zernike y despejar $c(k)$,

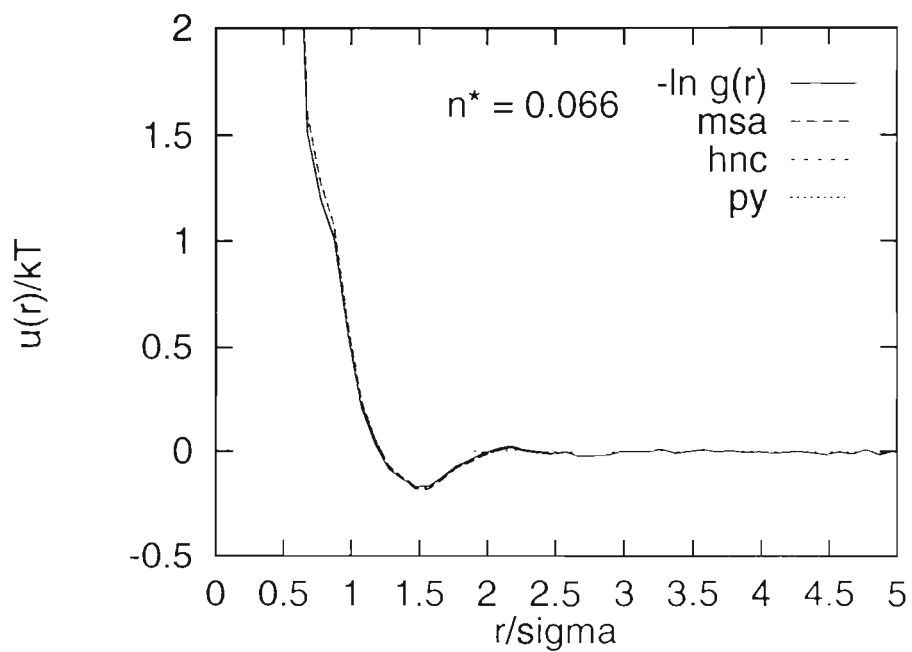
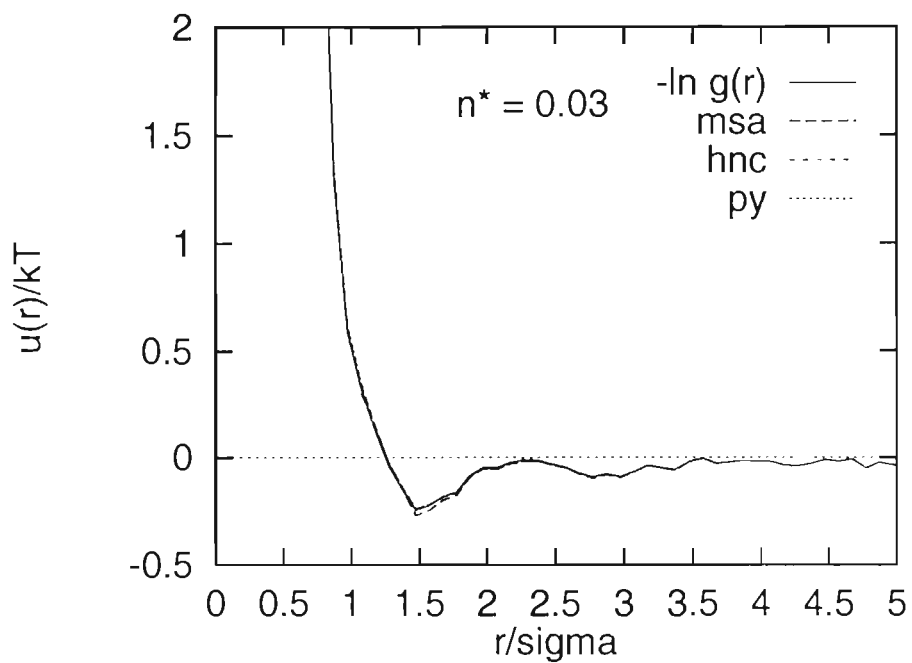
$$c(k) = \frac{h(k)}{1 + \rho h(k)} \quad (5.2)$$

Puesto que se conoce $g(r)$, con ayuda de la ecuación (1.13) es fácil obtener $h(k)$ aplicando transformada de fourier en dos dimensiones, con lo cual al sustituir en la ecuación (5.2) obtenemos $c(k)$, enseguida aplicamos transformada de fourier inversa a la misma para obtener la función de correlación directa $c(r)$, la cual sustituimos en las cerraduras (ecs. 1.16-1.18) de donde es fácil despejar $u(r)$. En las siguientes figuras se presenta el potencial de interacción, escalado con la energía térmica, para los mismos sistemas cuyas funciones de correlación de pares se muestran en las figuras (11) y (12).

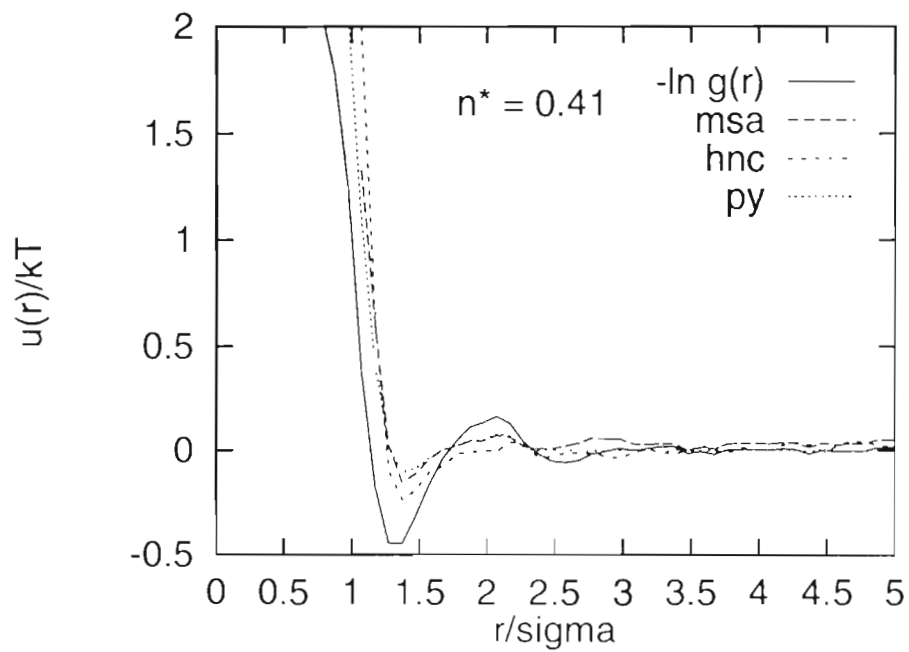
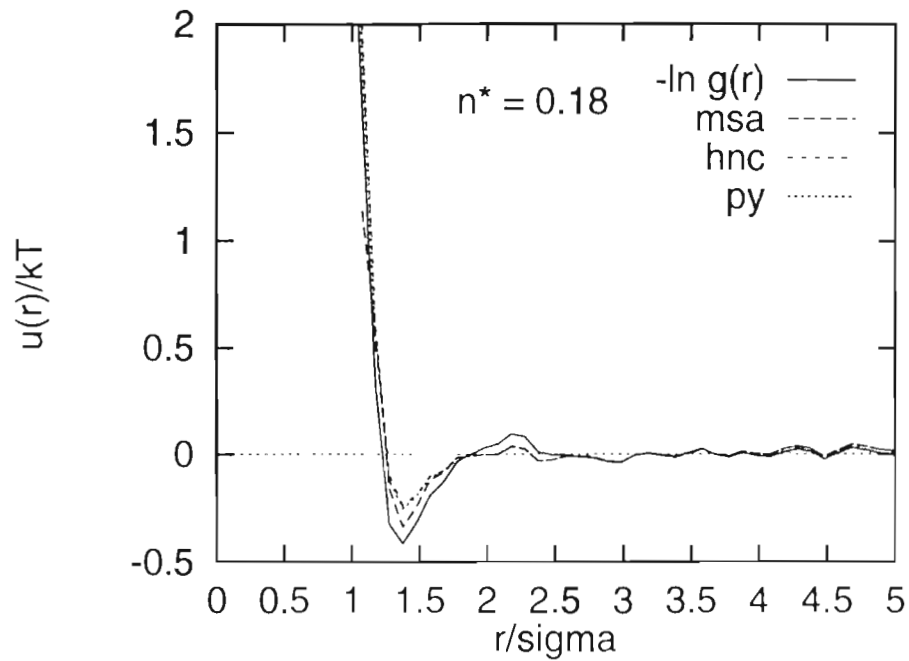
En primer lugar, y para probar el método, calculamos $u(r)$ para el caso de sistemas diluidos donde el potencial está directamente dado para $g(r)$ a través de la ec. (5.1). Así, en las figuras (13) y (14), se grafica

$\beta u(r)$ para dos sistemas diluidos, utilizando las diferentes relaciones de cerradura, y se comparan los resultados con los de la ec. (5.1). Como puede verse, en el caso de bajas concentraciones el cálculo de $u(r)$ a través de la ecuación de Ornstein-Zernike, coincide plenamente con los resultados experimentales, ec. (5.1).

Para concentraciones mayores, donde la ec. (5.1) pierde su validez, esperamos que el método propuesto aquí para obtener $u(r)$ nos provea con la forma al menos cualitativamente correcta del potencial. Así, en las figuras (15) a (17) se grafican los resultados de $u(r)$ para tres sistemas no diluidos empleando las tres cerraduras discutidas. En estos casos vemos que al aumentar la concentración, los resultados para $u(r)$ provenientes de la ec. (5.1) se alejan cada vez más, cuantitativa y cualitativamente, de los resultados de convolucionar $g(r)$. Se debe observar que la forma para $u(r)$, obtenida por este método de convolución, para las diferentes concentraciones varía muy poco. Esto sugiere que la forma del potencial obtenido debe ser la correcta. En la figura (18) se grafica $u(r)$ obtenido a partir de HNC para varias concentraciones.



figs. 13 (arriba) y 14 (abajo). $\beta u(r)$, para sistemas diluidos, calculado utilizando la ec. de Ornstein-Zernike y las cerraduras hnc, msa, y py. Por comparación, se incluyen los resultados de la ec. (5.1)



Figs 15 (arriba) y 16 (abajo)

$\beta u(r)$ calculado con la ec. de Ornstein-Zernike y cerraduras hnc,msa y py. Se incluye también el resultado obtenido con ec. (5.1), el cual, a este nivel de concentración empieza a perder su validez

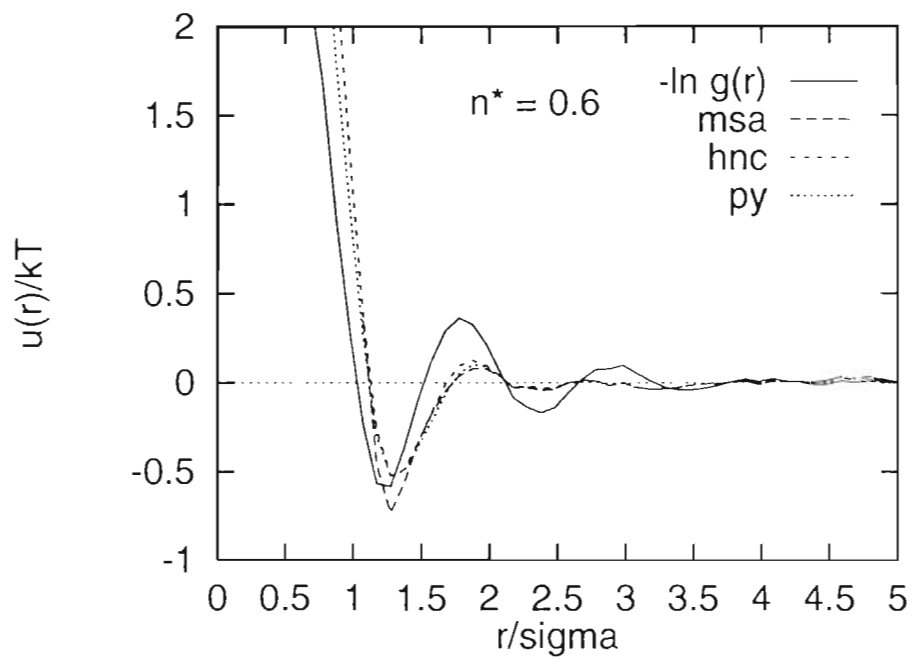


Fig (17)

Para esta concentración, el potencial obtenido con ec. (5.1), ya no es válido. Puede verse esto por su carácter oscilatorio.

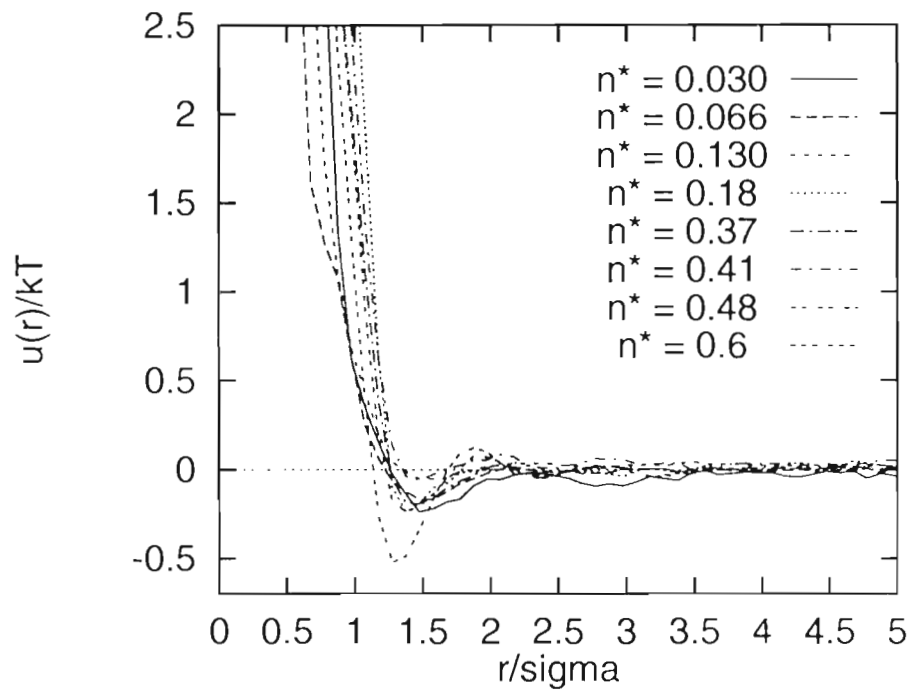


Fig (18).

Potencial de interacción obtenido con la ecuación de Ornstein-Zernike y cerradura hnc, para concentraciones en el rango $n^* = 0.03$ a 0.6

En la siguiente tabla se presentan las características más relevantes de las funciones de correlación, presentadas en la sección 5.2, tales como posiciones $r_{1_{max}}$ y $r_{2_{max}}$ (normalizadas con el diámetro de las partículas), y alturas del primero y segundo pico $g_{1_{max}}$, $g_{2_{max}}$, respectivamente, así como la posición, r_{min} , y profundidad del mínimo del potencial, u_{min} , para las distintas concentraciones reducidas obtenidas a partir de hnc.

n^*	$r_{1_{max}}$	$g_{1_{max}}$	$r_{2_{max}}$	$g_{2_{max}}$	r_{min}	u_{min}
0.60	1.25	1.83	2.40	1.17	1.30	-0.480
0.48	1.27	1.71	2.43	1.12	1.38	-0.236
0.41	1.35	1.58	2.60	1.16	1.48	-0.047
0.37	1.35	1.54	2.60	1.11	1.48	-0.177
0.18	1.37	1.51	2.95	1.05	1.38	-0.243
0.066	1.55	1.18			1.47	-0.166

Tabla (2)

5.4 Movimiento Browniano a tiempos cortos

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para el desplazamiento cuadrático medio, $W(t)$, de las partículas coloidales en los sistemas cuasibidimensionales aquí estudiados.

Como la medición de dicha cantidad requiere seguir la trayectoria de cada una de las partículas, *i.e.*, identificar la posición de cada una de las partículas cuadro por cuadro, en este trabajo nos restringimos al caso de los sistemas diluidos.

Como ya se mencionó en el capítulo 1, en el caso tridimensional $W(t) = D_o t$ (ver ecs. 1.20 y 1.22) para sistemas altamente diluidos, tales que las partículas no interaccionan entre ellas. Para sistemas a concentración finita esta relación lineal de $W(t)$ con t también se satisface pero a tiempos muy cortos, aunque la constante de proporcionalidad, D_s , depende de la concentración de partículas en el sistema. Esta constante denominada *coeficiente de autodifusión* a tiempos cortos, definida como

$$D_s = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{W(t)}{t}, \quad (5.3)$$

es en general menor, o igual, que D_o debido a que contiene los efectos de las interacciones hidrodinámicas entre las partículas, sobre el movimiento browniano o de autodifusión de las mismas. A tiempos mayores, $W(t)$ se desvía de esta relación lineal con t debido al efecto de las interacciones directas (electrostáticas, de volumen excluido, etc.) entre las partículas [1-4].

En el caso de partículas coloidales confinadas entre dos placas, la desviación del valor de D_s del valor D_o , calculado mediante ec. (1.20) (su valor en dimensión 3), nos indicaría el efecto de las interacciones hidrodinámicas entre las paredes y la partícula, sobre el movimiento de ésta, mientras que la desviación de $W(t)$ de una relación lineal con t , *i.e.*,

$$W(t) = D_s t, \quad (5.4)$$

nos indicaría el efecto de las interacciones directas.

Así, con el objeto de determinar las cantidades de interés en las suspensiones coloidales que nos ocupan, calculamos las trayectorias de partículas correspondientes a tres regiones en una misma muestra con concentraciones distintas: $n^* = 0.0025, 0.023$ y 0.057 . Conocidas estas trayectorias, fácilmente se obtienen el desplazamiento cuadrático medio y el coeficiente de autodifusión a tiempos cortos.

Es importante aquí aclarar un punto con respecto a la preparación de las muestras. El tamaño de las muestras es aproximadamente $4cm^2$ (2x2). Como ya se mencionó, una de las placas de vidrio que confinan la suspensión es un cubreobjetos, espesor $\approx 0.1mm$, los cuales son rígidos en la escala de varias decenas de micras, pero no en la escala del sistema total. Debido a la presión hidrostática proveniente del reservorio, o a la tensión superficial, se producen regiones con diferentes separaciones entre las paredes, aunque localmente constante. Esto lleva a que existan regiones con diferentes concentraciones de partículas en la misma muestra, las cuales están localmente en equilibrio. Esto se discute más adelante.

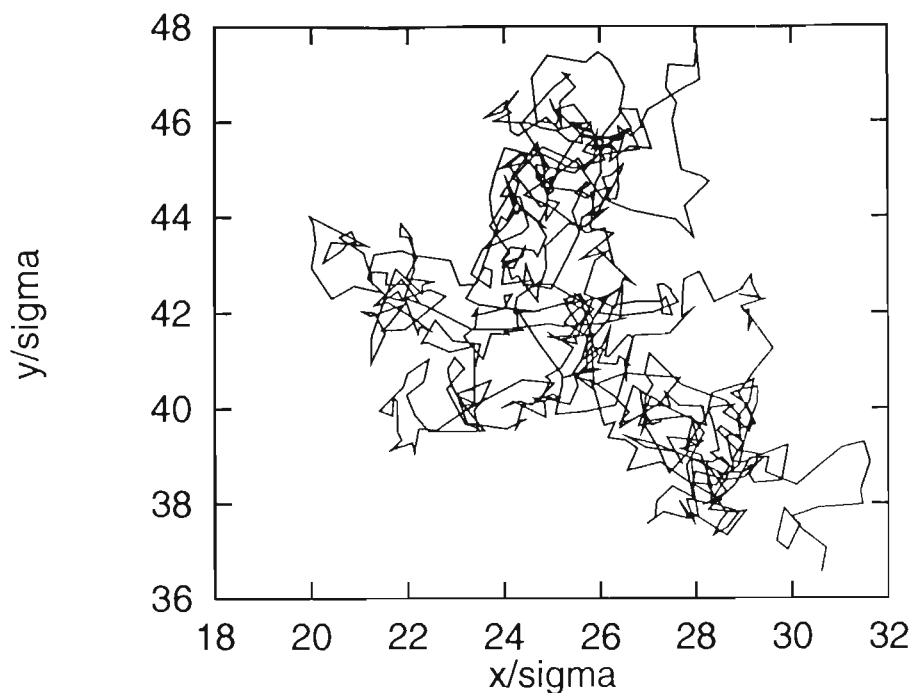


Fig. (19)

Trayectoria de una partícula coloidal

Las trayectorias se obtienen tomando imágenes del sistema a intervalos de tiempo de $\frac{1}{30}$ seg durante 25 seg. Usar un intervalo de tiempo mayor implicaba no poder identificar la posición de las partículas de un cuadro a otro cuando había 2 ó más muy próximas entre sí, ya que los desplazamientos de estas eran en ocasiones del orden de su diámetro. Por otra parte, tampoco podíamos usar un intervalo menor de tiempo, ya que este es el límite inferior que permite nuestro equipo de video.

Una vez que calculamos las posiciones de las partículas en cada una de las 750 imágenes que tomamos en los 25seg, procedemos a calcular las trayectorias de aquellas partículas que hayan permanecido dentro de las imágenes durante todo su recorrido. El mecanismo que utilizamos para esto consistió básicamente en lo siguiente:

Nos fijamos primero en aquellas partículas que en la primera imagen no tienen vecinas a 3 diámetros de distancia y les asociamos la posición de las partículas que en el siguiente cuadro estén a menos de diámetro

y medio distantes de estas (esto porque observaciones repetidas nos mostraron que, salvo en muy raras ocasiones, las partículas no se desplazan más allá de 1.5 veces su diámetro). Cuando hemos logrado identificar las posiciones de las partículas aisladas, en las primeras dos imágenes, nos vamos con aquellas que tienen a lo más una y luego 2 vecinas en el siguiente cuadro, el criterio aquí para encontrar la posición a la cual saltaron las partículas consiste en calcular la suma de los desplazamientos para todas las posibles combinaciones de posiciones iniciales y finales, y escoger la mínima. Una vez que conocemos las posiciones en el cuadro 2 a las cuales se desplazan cada una de las partículas, repetimos el procedimiento para los cuadros 2 y 3, 3 y 4, y así sucesivamente hasta construir las trayectorias de las partículas durante los 25 *seg* de seguimiento. En la fig. (19) se puede apreciar una trayectoria típica recorrida por una de las partículas coloidales.

Como una primera prueba de nuestro algoritmo para seguir la trayectoria de las partículas, en la fig. (20) mostramos histogramas de los desplazamientos Δx y Δy realizados por las partículas en las direcciones x y y , respectivamente, a intervalos de tiempo $\Delta t = \frac{1}{30}$ *seg* (nuestro límite de resolución temporal). Estos histogramas nos dan las funciones de distribución (ó probabilidad) de saltos en las dos direcciones durante el tiempo $\Delta t = \frac{1}{30}$ *seg*. Como puede observarse en dicha figura, para este sistema ($n^* = 0.057$), ambas funciones de distribución son simétricas con respecto al origen, y son idénticas entre sí. Esto significa que ambas direcciones (x e y) son completamente equivalentes como se esperaría de un sistema en $2D$, en equilibrio. La forma de estas gráficas sugieren que la función de distribución de desplazamientos en x o y es gaussiana. Para las otras dos concentraciones se obtuvieron resultados similares al mostrado en la figura (20).

Para simplificar la comparación, en la figura (21) mostramos solamente las funciones gaussianas que mejor ajustan a los datos experimentales de las tres concentraciones. Se observa que existe un ligero cambio en la dispersión de las gaussianas al variar n^* . Este punto será discutido más adelante.

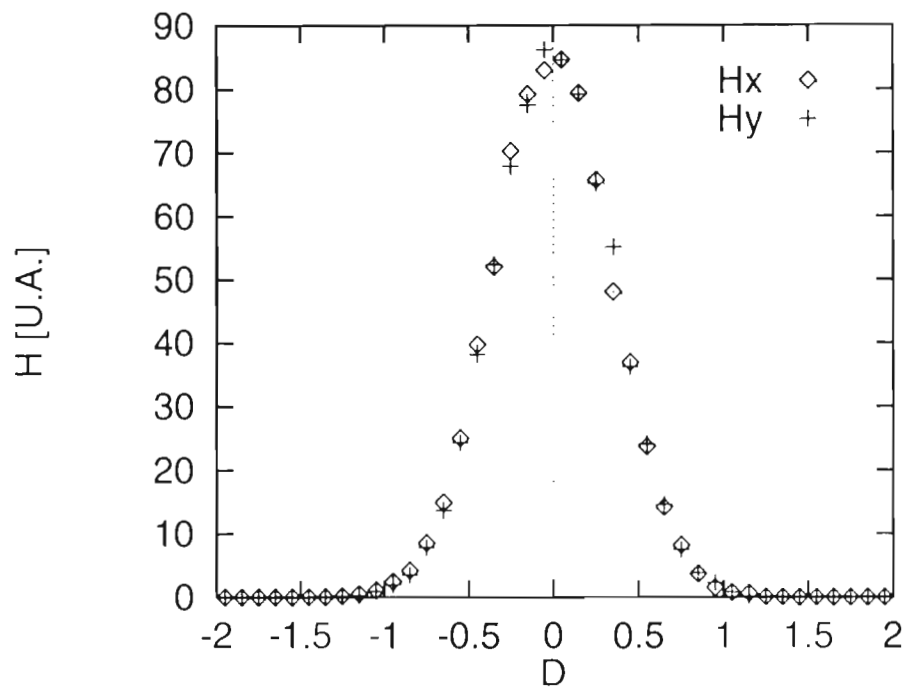
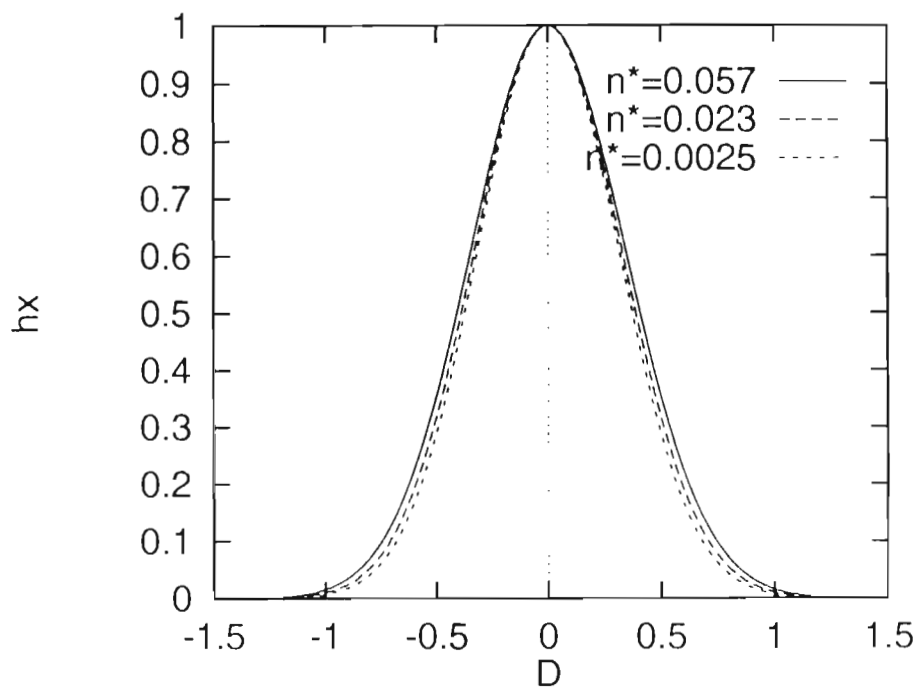


Fig. (20)

Histograma de los desplazamientos en x y y ($D = \frac{\Delta x}{\sigma}$ ó $\frac{\Delta y}{\sigma}$) que experimentan las partículas en intervalos de tiempo $\frac{1}{30}$ seg para $n^* = 0.057$

**Fig. (21)**

Gaussianas de ajuste, por mínimos cuadrados, a los datos experimentales de los histogramas correspondientes las tres concentraciones indicadas. Para efectos de una mejor comparación hemos normalizado la amplitud de estas funciones a la unidad. Se puede observar que la dispersión es ligeramente mayor conforme crece la concentración n^*

Pasemos ahora al cálculo del desplazamiento cuadrático medio. Esto se lleva a cabo fácilmente a partir de su definición una vez que conocemos las trayectorias de las macropartículas, *i.e.*,

$$W(t) = \frac{1}{4} \langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle \quad (5.5)$$

Es preciso, sin embargo, aprovechar al máximo la información contenida en los archivos de datos de posiciones de las partículas. Una forma de lograr esto se basa en el hecho de que el sistema está en equilibrio, por lo que todas las configuraciones son equivalentes, por tanto cualquiera puede ser tomada como origen de tiempo. Con esto, además de tomar promedios en el número de partículas, también podemos hacerlo en el tiempo, veamos. Para la i -ésima partícula, $W(t)$ al tiempo t estará dado por

$$W(t) = \frac{1}{4\tau_{max}} \sum_{\tau=\tau_1}^{\tau_{750}} [\mathbf{r}_i(t - \tau) - \mathbf{r}_i(\tau)]^2, \quad (5.6)$$

donde la suma corre sobre todos los orígenes de tiempo, representados por τ , que sea posible tomar para el tiempo t . Para t pequeños hay muchos de estos orígenes, y la estadística obtenida es mejor entre más pequeño sea t . La ec. (5.3) representa el promedio en el tiempo para una sola partícula, enseguida promediamos sobre estas, esto es, en el ensemble. Por lo anterior, los resultados a tiempos más cortos tienen mejor estadística.

Consideremos primero $W(t)$ para la concentración más baja. En este caso la separación media entre partículas es $\approx 20\sigma$, por lo que podemos considerar que la interacción entre las partículas es totalmente inexistente, *i.e.*, estamos en el régimen de dilución infinita. En la figura (22) se grafica $W(t)$ para este sistema. Como puede observarse, para este caso $W(t)$ crece linealmente con t con una pendiente $D_s = 0.435 \frac{\mu^2}{seg}$, obtenida de un ajuste lineal a los datos experimentales. Para partículas de 0.5μ de diámetro, en agua, a la temperatura ambiente, el valor de D_o calculado a partir de la ec. (1.20) es $D_o = 0.934 \frac{\mu^2}{seg}$. Este es el valor que uno mediría para D_o en el caso tridimensional. Como vemos,

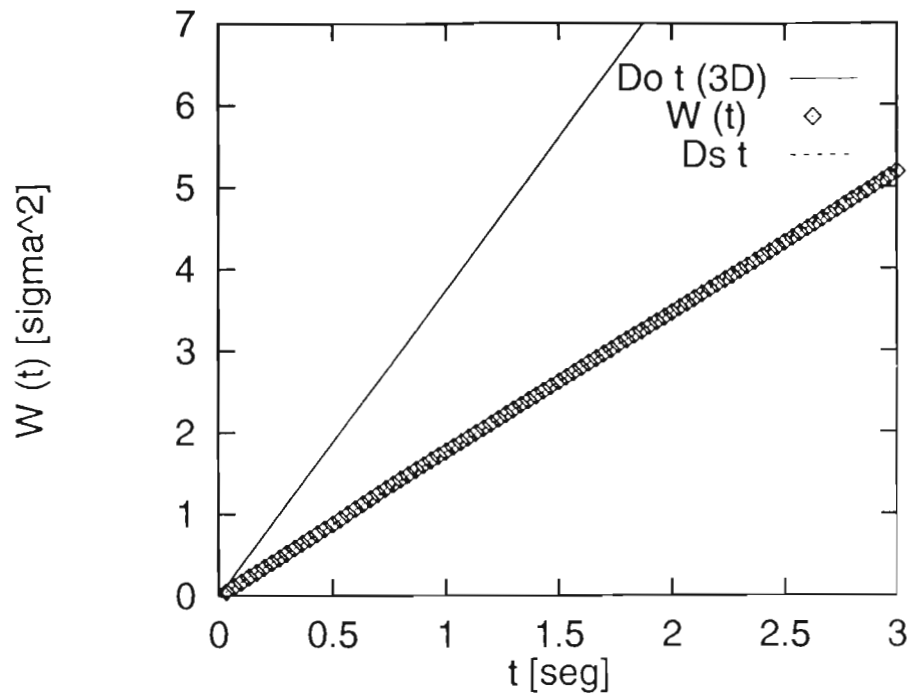


Fig. (22)

En ésta gráfica vemos el comportamiento lineal del desplazamiento cuadrático medio para la concentración más baja que estudiamos, $n^* = 0.0025$. Esto indica un comportamiento de difusión libre. Por comparación se incluye la curva $D_0 t$ que es el desplazamiento cuadrático medio que nuestras partículas tendrían en tres dimensiones, así como la recta $D_s t$ proveniente del ajuste lineal a los datos experimentales.

dicho valor se ha reducido en un poco más de un factor de 2. Esto, como ya discutimos anteriormente, solo se puede deber a la interacción hidrodinámica partícula-placas de vidrio ya que no hay interacción entre partículas. Esto es congruente con cálculos teóricos para el efecto hidrodinámico sobre movimiento browniano de una partícula cerca de una pared, las cuales predicen una drástica reducción del coeficiente de difusión cuanto más cerca de la pared esté la partícula [19]. Para este sistema en particular, la separación entre placas es alrededor de 1.5σ . Por otra parte, para sistemas menos diluidos, tales que se pueda ya tener interacción entre partículas, $W(t)$ debe desviarse del comportamiento lineal a tiempos intermedios. Este caso se discute en la sección siguiente.

5.4.1 Efecto de las interacciones directas sobre el desplazamiento cuadrático medio

Ahora pasamos a discutir los resultados de $W(t)$ para las otras 2 concentraciones mencionadas al principio de la presente sección. En las figs. (23) y (24) se puede ver como se modifican las curvas del desplazamiento cuadrático medio conforme aumenta la concentración. Como acabamos de ver, para el caso más diluido, $n^* = 0.0025$, se observa que el comportamiento de $W(t)$ es lineal en el tiempo, es decir, las partículas se mueven sin experimentar interacciones. Para $n^* = 0.023$ y $n^* = 0.057$ tenemos que las curvas del desplazamiento cuadrático medio se separan ligeramente de las rectas de ajuste a su pendiente inicial, esto es indicativo de que las partículas a este nivel de concentración experimentan ya interacciones directas.

Por completez incluimos en cada una de dichas figuras la correspondiente función de correlación estática del sistema, *i.e.*, la función de distribución radial medida para cada caso. Estas funciones muestran que para estas concentraciones los sistemas muestran ya cierta estructura, evidenciando así la interacción entre partículas. Finalmente, cabe resaltar el hecho que el valor de las pendientes iniciales de $W(t)$ para los tres casos analizados muestran una ligera tendencia a aumentar al incrementar n^* . Esto es, tenemos que $D_s = 0.435, 0.465$ y 0.525 para $n^* = 0.0025, 0.023$ y 0.057 , respectivamente. Esto a primera vista pudiera parecer contradictorio con lo que se esperaría físicamente. Uno esperaría que al aumentar la concentración el efecto de las interacciones hidrodinámicas entre las partículas (y las paredes) llevaran a una disminución de la pendiente inicial de $W(t)$, *i.e.*, de D_s . Sin embargo, parece observarse lo contrario. Esto se puede explicar de la siguiente manera. Por efectos entrópicos las regiones de separación mayor entre placas deberán estar más pobladas de partículas. De esta manera, si las regiones con n^* mayores tienen separaciones entre placas ligeramente mayores, esto llevaría al incremento en D_s observado.

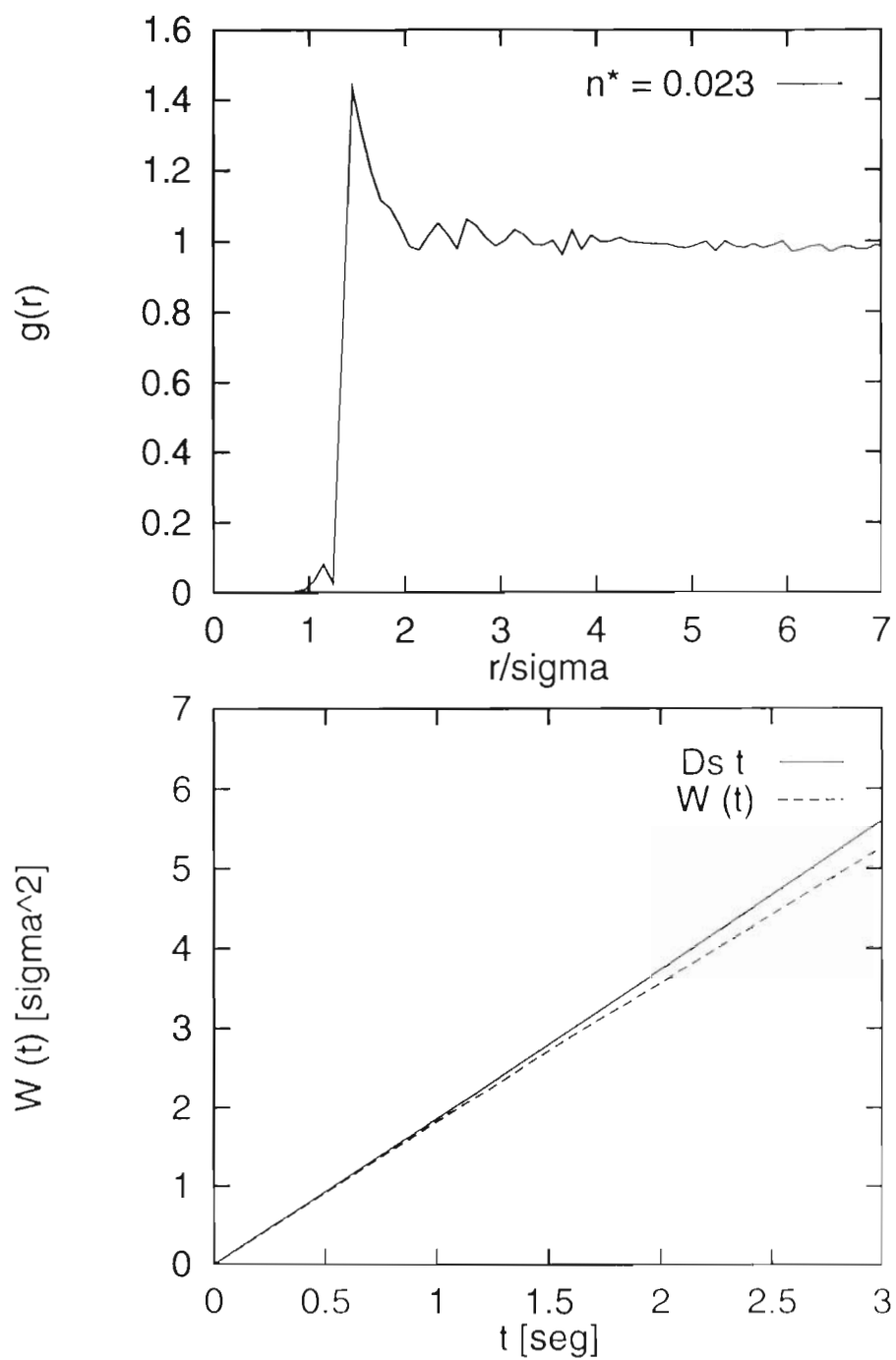


Fig. (23)

En la gráfica de arriba se puede apreciar la estructura del sistema a través de $g(r)$, y abajo vemos el efecto de las interacciones directas en la difusión de las partículas coloidales para $n^* = 0.023$.

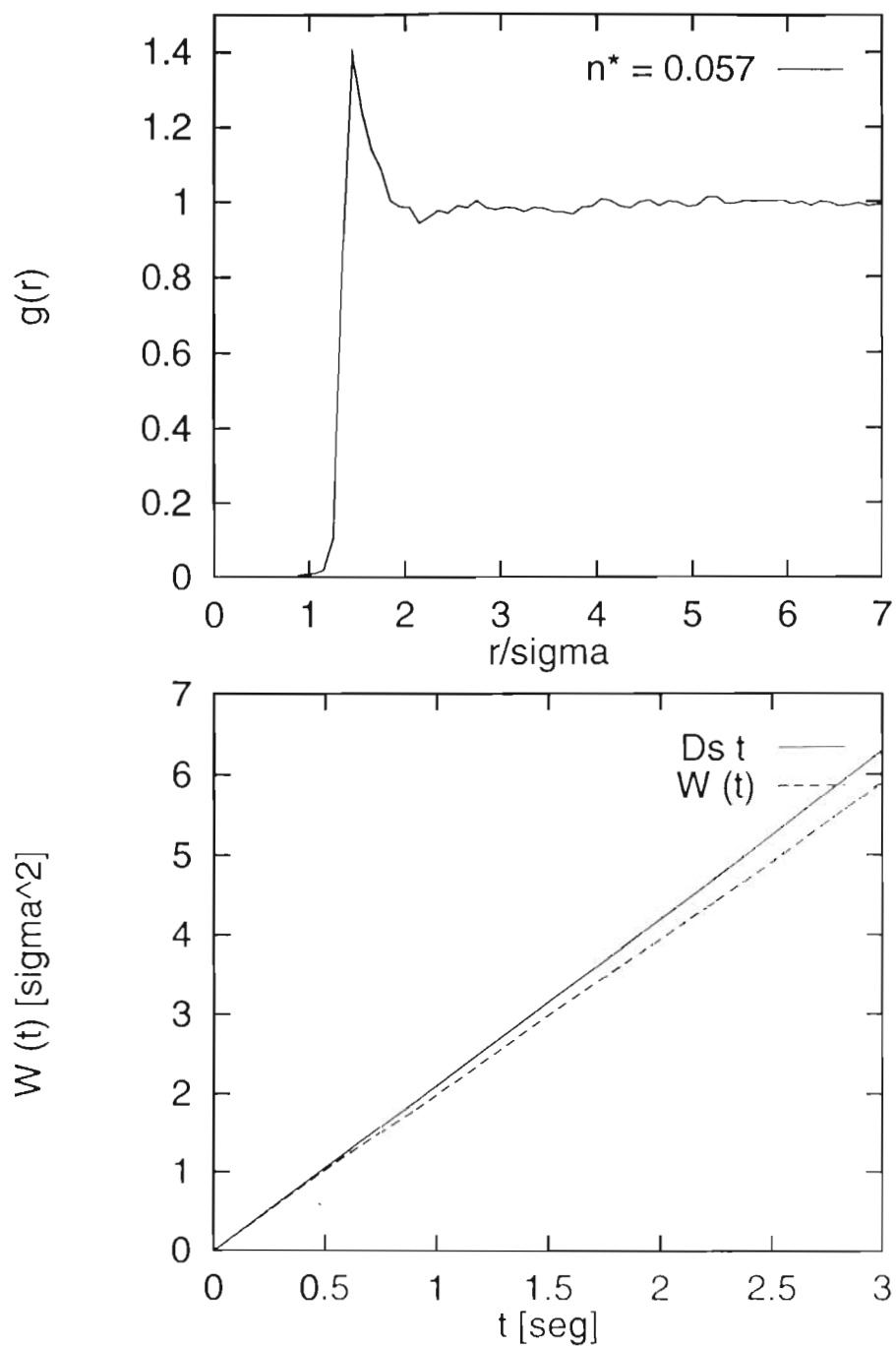


Fig. (24)

En la gráfica de $g(r)$ (arriba), se observa una estructura de corto alcance para $n^* = 0.057$. Abajo, se grafica $W(t)$ vs t para la misma concentración, y al igual que en la figura anterior para $n^* = 0.023$ podemos apreciar el efecto de las interacciones directas sobre la difusión de las partículas.

Conclusiones

Antes que nada, con respecto a la técnica utilizada en este trabajo, videomicroscopía, podemos decir que ésta es una herramienta muy conveniente para el estudio de sistemas coloidales bidimensionales, donde las partículas pueden ser observadas directamente a través de un microscopio óptico y donde no se pueden aplicar las técnicas comúnmente utilizadas en 3 dimensiones como son dispersión de luz y de neutrones lentos. Además de los resultados que obtuvimos aquí para las propiedades estáticas, por medio de la misma técnica es posible obtener las propiedades dinámicas tales como desplazamiento cuadrático medio y coeficiente de difusión a tiempos cortos.

Las suspensiones coloidales que analizamos en este trabajo, presentan una estructura local promedio bien definida, como podemos ver de las gráficas para $g(r)$ y de la tabla 2. En dichas figuras se observa que la función de correlación de pares tiene 2 picos pronunciados: el primero está centrado en un rango de $x = \frac{r}{\sigma} = 1.25$ a $x = 1.37$ para las diferentes concentraciones reducidas, el segundo se encuentra entre $x = 2.40$ y $x = 2.95$. Para el sistema más concentrado $n^* = 0.6$ se alcanza a apreciar un tercer pico localizado en $x = 3.3$. Estos resultados nos indican que hay una fuerte correlación ó estructura de corto alcance, puesto que para $x > 3$ prácticamente ya no se aprecia ningún orden en la suspensión. También se observa un incremento en la altura del primer máximo de $g(r)$, y un corrimiento de su posición hacia distancias menores, al incrementar la concentración de partículas. Este comportamiento de $g(r)$ ha sido observado en suspensiones tridimensionales de esferas de poliestireno altamente cargadas, de tal forma que el término repulsivo en el potencial de interacción es el dominante. Hay sin embargo, dos diferencias que cabe mencionar: la posición del

primer máximo en el caso tridimensional mencionado es $x \approx 10$, y la concentración de partículas es muy pequeña ($n\sigma^3 \approx 10^{-3}$).

Estos resultados, junto con el análisis de $u(r)$ presentado en la sección 5.3, sugieren que el potencial de interacción efectivo entre pares de partículas, en una suspensión confinada entre dos paredes ionizables, podría corresponder cualitativamente a la forma del potencial DLVO con alta concentración de iones en el sistema, de modo que el potencial repulsivo $V_R(r)$ definido por la ec. (2.21) es fuertemente apantallado.

Un ajuste de los datos para el potencial, calculado mediante $-\ln g(r)$ para los sistemas diluidos, a la forma del potencial DLVO revela que no hay un conjunto único de valores para los diferentes parámetros que definen a dicho potencial. Más aún, los valores para dichos parámetros son en todos los casos muy diferentes a los que se esperarían. Por ejemplo, la constante de Hamaker resulta ser 1 ó 2 ordenes de magnitud mayor que el valor reportado en la literatura para poliestireno-poliestireno en agua, que es nuestro caso. Esto nos induce a sugerir que la forma correcta del potencial efectivo entre partículas en esta geometría particular no corresponde a la de DLVO para el caso tridimensional, y que se requiere realizar el cálculo exacto como se hizo para $3D$. La determinación de la forma del potencial entre pares de partículas coloidales en geometrías restringidas, como es el caso del sistema estudiado en este trabajo, constituye uno de los problemas básicos a que se enfrenta el área de los fluidos complejos, puesto que de la interacción entre partículas dependen muchas otras propiedades: termodinámicas, dinámicas, de transporte, etc.

Para sistemas más concentrados, se propone un procedimiento para obtener $u(r)$ a partir de $g(r)$. Se debe aquí mencionar lo siguiente, la ec. de Ornstein-Zernike junto con alguna de las relaciones de cerradura proveen de una teoría Mecánico-Estadística para el cálculo de $g(r)$ a partir del conocimiento de $u(r)$. Dada la naturaleza de dicha ecuación integral, la relación entre $u(r)$ y $g(r)$ no se puede mostrar que sea uno a uno. Sin embargo, esperamos que el cálculo de $u(r)$ a partir de $g(r)$,

conectando estas funciones a través de la ec. de Ornstein-Zernike, nos de la forma correcta de $u(r)$. La similitud y consistencia de los resultados para $u(r)$ para diferentes sistemas, utilizando las diferentes cerraduras sugieren que este es el caso.

Finalmente, con respecto a la medición de $W(t)$, podemos concluir que la técnica de videomicroscopía provee de un mecanismo bastante sensible a la geometría del sistema. Esto permitirá caracterizar los valores locales de propiedades de transporte, como la viscosidad, con geometrías más complejas, como es el caso de medios porosos.

Bibliografía

- [1] W. Hess and R. Klein, *Adv. Phys.* 32: 173 (1983)
- [2] G. Nagele, M. Medina-Noyola, R. Klein and J.L. Arauz-Lara, *Physica* 149A: 123 (1988)
- [3] K. Schmitz, *An Introduction to Dynamic Light Scattering and by Macromolecules* Academic Press, San Diego (1990).
- [4] P.N. Pusey and R.J.A. Tough, *Dynamic Light Scattering and velocimetry*, R. Pecora Plenum, N.Y. (1985)
- [5] R. Krause, G. Nagele, D. Karrer, J. Schneider, R. Klein and R. Weber *Physica* 153A: 400 (1988)
- [6] R. Krause, J.L. Arauz-Lara, G. Nagele, H. Ruiz-Estrada, M. Medina-Noyola, R. Weber and R. Klein, *Physica* 178A: 241 (1991)
- [7] C.A. Murray, D.H. van Winkle and R.A. Wenk, *Phase Transitions* 21: 92 (1990)
- [8] a) P. Gonzalez-Mozuelos and M. Medina-Noyola, *J. Chem. Phys.* 93: 2109 (1990); b) P. Gonzalez-Mozuelos and M. Medina-Noyola, *J. Chem. Phys.* 94: 1480 (1991)
- [9] F. Lado, *J. Chem. Phys.* 49: 3092 (1968)
- [10] Kesavamoorthy, C. Babu Rao and V.B. Tata, *J. Phys.: Condens. Matter.* 3: 7973 (1991)
- [11] B. Jirgensons, M. E. Straumanis, *Compendio de Química coloidal* Pergamon Press (1962)
- [12] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions* Cambridge University (1989)
- [13] Overbeek and Verwey, *The Stability of lyophobic collords* (Amsterdam, 1948)

- [14] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*
- [15] D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper and Row, N.Y., 1975)
- [16] A. Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*. Dover. New York, 1956.
- [17] M. v. Smolochowski, *Physik Zeits.* 17 (1916) 557.
- [18] S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* 15 (1943) 1.
- [19] G. Stell in *The equilibrium theory of classical fluids*, H.L. Frish and J.L. Lebowitz, eds. Benjamin, N.Y. (1964).
- [20] T.L. Hill, *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill Book Company N.Y. (1956)
- [21] L.S. Ornstein and F. Zernike, *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* 17 (1914) 793.
- [22] J. Hayter, *Faraday Discuss, Chem. Soc.* 76, 7 (1983)
- [23] B. V. Derjaguin, *Theory of Stability of Colloids and Thin Films* (Consultants Bureau; N. Y. 1989).

EX LIBRIS

INSTITUTO DE
BIBLIOTECAS
U.A.S.L.P.

No. DE REG.